TUYỂN TẬP BÁO CÁO

HỘI NGHỊ VẬT LÝ CHẤT RẮN VÀ KHOA HỌC VẬT LIỆU TOÀN QUỐC LẦN THỨ XIV

Trường Đại học Tây Nguyên, Đắk Lắk, 05-07/11/2025

NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC TỰ NHIÊN VÀ CÔNG NGHỆ

NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC TỰ NHIÊN VÀ CÔNG NGHỆ
Nhà A16 - Số 18 Hoàng Quốc Việt, Nghĩa Đô, Hà Nội
Điện thoại: Phòng Phát hành: **024.22149040**;
Phòng Biên tập: **024.37917148**;
Phòng Quản lý Tổng hợp: **024.22149041**;
Fax: **024.37910147**; Email: **nxb@vap.ac.vn**; Website: **vap.ac.vn; ebook.vap.ac.vn**

SPMS 2025

TUYỂN TẬP BÁO CÁO
HỘI NGHỊ VẬT LÝ CHẤT RẮN VÀ KHOA HỌC VẬT LIỆU TOÀN QUỐC LẦN THỨ XIV

Trường Đại học Tây Nguyên, Đắk Lắk, 05-07/11/2025

HỘI VẬT LÝ VIỆT NAM
HỘI KHOA HỌC VẬT LIỆU VIỆT NAM (V-MRS)

Chịu trách nhiệm xuất bản
Giám đốc, Tổng biên tập
PHẠM THỊ HIẾU

Biên tập:	**Lê Phi Loan, Nguyễn Văn Vĩnh**
	Nguyễn Thị Chiên, Hà Thị Thu Trang
Trình bày kỹ thuật:	**Nguyễn Văn Vĩnh**
Trình bày bìa:	**Nguyễn Văn Vĩnh**

Liên kết xuất bản: Viện Khoa học Vật liệu -
Địa chỉ: Số 18 Hoàng Quốc Việt, Nghĩa Đô, Hà Nội

Nguồn hình bìa 4: https://www.freepik.com/free-vector/messy-wall-textured-ancient-stucco_1122271.htm

ISBN: 978-604-357-428-9

Số xác nhận đăng ký xuất bản: 4029-2025/CXBIPH/01-52/KHTNVCN.
Số quyết định xuất bản: 68/QĐ-KHTNCN, cấp ngày 16 tháng 10 năm 2025.
Nộp lưu chiểu quý IV năm 2025.

TUYỂN TẬP BÁO CÁO

HỘI NGHỊ VẬT LÝ CHẤT RẮN VÀ KHOA HỌC VẬT LIỆU TOÀN QUỐC LẦN THỨ XIV

Trường Đại học Tây Nguyên, Đắk Lắk, 05-07/11/2025

NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC TỰ NHIÊN VÀ CÔNG NGHỆ

Ảnh bìa là tác phẩm "Nắng sớm trên tòa nhà trung tâm Đại học Tây Nguyên"
do tác giả Nguyễn Tuấn Hùng cung cấp.

LỜI NÓI ĐẦU

Hội nghị Vật lý chất rắn và Khoa học vật liệu toàn quốc lần thứ XIV (gọi tắt là SPMS 2025) do Hội Vật lý Việt Nam thông qua Phân hội Khoa học vật liệu, cùng với Viện Khoa học vật liệu, Viện Vật lý (VAST) và Trường Đại học Tây Nguyên đồng phối hợp tổ chức trong các ngày 05-07 tháng 11 năm 2025 tại Trường Đại học Tây Nguyên, phường Ea Kao, tỉnh Đắk Lắk (TP. Buôn Ma Thuột trước đây).

Chuỗi hội nghị SPMS được tổ chức hai năm một lần, đã trở thành một diễn đàn khoa học uy tín, là nơi gặp gỡ, trao đổi, phổ biến các tiến triển mới nhất trong lĩnh vực Vật lý các chất đông đặc và Khoa học vật liệu từ năm 1995 đến nay. Đặc biệt, SPMS 2025 là sự kiện được tổ chức hướng tới kỷ niệm 60 năm thành lập Hội Vật lý Việt Nam (8/1966 – 8/2026) và kỷ niệm ngày Vật lý Việt Nam 6/11 hàng năm.

Năm nay, Hội nghị SPMS 2025 có sự tham gia của hơn 430 đại biểu đến từ hơn 40 trường đại học, viện, cơ sở nghiên cứu trên toàn quốc, với 480 báo cáo, trong đó có 6 báo cáo tại phiên toàn thể, 23 báo cáo mời, 109 báo cáo miệng tại các tiểu ban và 342 báo cáo treo. Các báo cáo trên được chia thành 6 tiểu ban gồm: (A) Vật lý, vật liệu điện tử, từ và linh kiện; (B) Vật lý bán dẫn, quang tử và linh kiện; (C) Vật liệu năng lượng và kỹ thuật; (D) Vật liệu y sinh, nông nghiệp và môi trường; (E) Mô phỏng và trí tuệ nhân tạo trong nghiên cứu vật liệu; (F) Ăn mòn và bảo vệ vật liệu.

Các báo cáo toàn văn gửi đến hội nghị đều phải trải qua quá trình phản biện và sửa chữa nghiêm túc. 229 bài đã được chấp nhận đăng trong Tuyển tập báo cáo của Hội nghị.

Ban Tổ chức xin trân trọng cảm ơn Trường Đại học Tây Nguyên cùng với nhiều tổ chức và cá nhân khác, đã đóng góp cơ sở vật chất, công sức, kinh phí, để Hội nghị SPMS 2025 có thể được diễn ra theo đúng kế hoạch. Đặc biệt, chúng tôi xin được cảm ơn Tổ Thường trực, Ban Thư ký, Ban Tổ chức địa phương đã làm việc rất tích cực và chuyên nghiệp, góp phần quan trọng vào thành công chung của Hội nghị SPMS 2025./.

Đoàn Đình Phương

Trưởng ban Tổ chức Hội nghị SPSM 2025

HỘI NGHỊ
VẬT LÝ CHẤT RẮN VÀ KHOA HỌC VẬT LIỆU TOÀN QUỐC
LẦN THỨ XIV

Trường Đại học Tây Nguyên, Đắk Lắk, 05-07/11/2025

CÁC ĐƠN VỊ TỔ CHỨC HỘI NGHỊ:

Hội Vật lý Việt Nam

Phân hội Khoa học Vật liệu

Trường Đại học Tây Nguyên

Viện Khoa học vật liệu (VAST)

Viện Vật lý (VAST)

Trung tâm Vật lý Quốc tế, Viện Vật lý (VAST)

CÁC ĐƠN VỊ TÀI TRỢ HỘI NGHỊ

Trường Đại học Tây Nguyên

Viện Khoa học vật liệu (VAST)

Trung tâm Vật lý Quốc tế, Viện Vật lý (VAST)

Công ty TNHH HORIBA Việt Nam

Công ty TNHH Sao Đỏ Việt Nam

Công ty TNHH Khoa học và Kỹ thuật REECO

Công ty TNHH Carl Zeiss Việt Nam

VP DD Dymek Việt Nam

Công ty TNHH Thương mại và Đầu tư TRAMINA

Công ty Cổ phần Thiết bị và Hóa chất Thăng Long

BAN TỔ CHỨC

Chủ tịch Hội nghị	
GS.TS. Nguyễn Quang Liêm	Chủ tịch Hội Vật lý Việt Nam

Ban Tổ chức Hội nghị	
Các Trưởng ban	
PGS.TS. Đoàn Đình Phương	Chủ tịch Phân hội Khoa học vật liệu - Hội VLVN - Trưởng ban
PGS.TS. Lê Đức Niêm	Phó Hiệu trưởng Trường ĐH Tây Nguyên - Đồng Trưởng ban
GS.TS. Trần Đại Lâm	Viện trưởng Viện Khoa học vật liệu - Đồng Trưởng ban
PGS.TS. Đinh Văn Trung	Viện trưởng Viện Vật lý - Đồng Trưởng ban
Các Phó Trưởng ban	
GS.TS. Nguyễn Thanh Tùng	Phó Viện trưởng Viện Khoa học vật liệu - Phó TB thường trực
TS. Nguyễn Đình Sỹ	Trưởng phòng KH, Trường ĐH Tây Nguyên - Phó Trưởng ban
Các ủy viên	
PGS.TS. Ngạc An Bang	Trường Đại học KHTN, ĐHQGHN
PGS.TS. Lê Viết Báu	Trường Đại học Hồng Đức
PGS.TS. Đỗ Danh Bích	Trường Đại học Sư phạm Hà Nội
PGS.TS. Nguyễn Thanh Bình	Viện Vật lý, VAST
TS. Nguyễn Văn Bồng	Trường Đại học Tây Nguyên
ThS. Y Cuuoorr Bkrông	Trường Đại học Tây Nguyên
GS.TS. Nguyễn Đức Chiến	Đại học Bách khoa Hà Nội
GS.TS. Đặng Mậu Chiến	Viện Công nghệ Nano, ĐHQG TP. HCM
PGS.TS. Nguyễn Thúy Chinh	Viện Khoa học vật liệu, VAST
PGS.TS. Huỳnh Đăng Chính	Đại học Bách khoa Hà Nội
GS.TS. Bạch Thành Công	Trường Đại học KHTN, ĐHQGHN
PGS.TS. Nguyễn Văn Đăng	Trường Đại học khoa học, ĐH Thái Nguyên
GS.TS. Nguyễn Phúc Dương	Trường Vật liệu, Đại học Bách khoa Hà Nội
PGS.TS. Lã Đức Dương	Viện Hóa học - vật liệu, Trung tâm KHCN Quân sự
PGS.TS. Đào Văn Dương	Đại học Phenikaa

PGS.TS. Đỗ Thị Hương Giang	Trường Đại học Công nghệ, ĐHQGHN
PGS.TS. Nguyễn Vũ Giang	Viện Khoa học vật liệu, VAST
PGS.TS. Nguyễn Hoàng Hải	Đại học QG Hà Nội
PGS.TS. Phan Thanh Hải	Trường Đại học Quy Nhơn
PGS.TS. Phạm Nguyên Hải	Trường Đại học KHTN, ĐHQGHN
GS.TS. Lê Văn Hiếu	Trường Đại học KHTN, ĐHQG TP. HCM
GS.TS. Nguyễn Văn Hiếu	Đại học Phenikaa
PGS.TS. Nguyễn Thị Quỳnh Hoa	Trường Đại học Vinh
GS.TS. Nguyễn Đức Hòa	Đại học Bách khoa Hà Nội
GS.TS. Bùi Anh Hòa	Trường Vật liệu, Đại học Bách khoa Hà Nội
GS.TS. Lục Huy Hoàng	Trường Đại học Sư phạm Hà Nội
GS.TS. Thái Hoàng	Viện Khoa học vật liệu, VAST
TS. Hoàng Lâm Hồng	Viện Khoa học vật liệu, VAST
GS.TS. Vũ Ngọc Hùng	Đại học Bách khoa Hà Nội
GS.TS. Nguyễn Đại Hưng	Viện Vật lý, VAST
PGS.TS. Lưu Tiến Hưng	Trường Sư phạm, Trường Đại học Vinh
TS. Nguyễn Thanh Hường	Viện Khoa học Vật liệu, VAST
GS.TS. Phạm Thành Huy	Đại học Phenikaa
GS.TS. Phan Hồng Khôi	Hội Vật lý Việt Nam
ThS. Trần Thiên Khôi	Đại học Tây Nguyên
GS.TS. Nguyễn Hữu Lâm	Đại học Bách khoa Hà Nội
GS.TS. Vũ Đình Lãm	Học viện Khoa học và Công nghệ, VAST
PGS.TS. Lê Thị Hồng Liên	Viện Khoa học vật liệu, VAST
PGS.TS. Lê Văn Lịch	Trường Vật liệu, Đại học Bách khoa Hà Nội
PGS.TS. Lê Trọng Lư	Viện Khoa học vật liệu, VAST
GS.TS. Nguyễn Hoàng Lương	Trường Đại học KHTN, ĐHQGHN
GS.TS. Nguyễn Văn Minh	Trường Đại học Sư phạm Hà Nội
GS.TS. Phan Ngọc Minh	Học viện Khoa học và Công nghệ, VAST
GS.TS. Lê Quốc Minh	Hội Khoa học vật liệu
PGS.TS. Nguyễn Hoàng Nam	Trường Đại học KHTN, ĐHQGHN

PGS.TS. Nguyễn Đăng Nam	Đại học Duy Tân
GS.TS. Hoàng Nam Nhật	Trường Đại học Công nghệ, ĐHQGHN
TS. Vũ Ngọc Phan	Đại học Phenikaa
PGS.TS. Phạm Thanh Phong	Trường Đại học Văn Lang
PGS.TS. Trần Đình Phong	Trường ĐH Khoa học và Công nghệ Hà Nội, VAST
GS.TS. Nguyễn Xuân Phúc	Viện Khoa học vật liệu, VAST
ThS. Nguyễn Thị Thanh Phương	Trường Đại học Tây Nguyên
PGS.TS. Trần Ngọc Quyển	Viện Công nghệ Tiến tiến, VAST
PGS.TS. Hoàng Anh Sơn	Viện Khoa học vật liệu, VAST
GS.TS. Lưu Tuấn Tài	Trường Đại học KHTN, ĐHQGHN
TS. Lê Minh Tân	Trường Đại học Tây Nguyên
TS. Lê Bá Thắng	Viện Khoa học vật liệu, VAST
GS.TS. Phan Bách Thắng	Trường ĐH Khoa học sức khỏe, ĐHQG TP. HCM
PGS.TS. Trần Đăng Thành	Viện Khoa học vật liệu, VAST
PGS.TS. Ứng Thị Diệu Thúy	Viện Khoa học vật liệu, VAST
TS. Thái Thu Thủy	Viện Khoa học vật liệu, VAST
PGS.TS. Trần Quốc Tiến	Viện Khoa học vật liệu, VAST
PGS.TS. Đoàn Đức Chánh Tín	Viện Công nghệ Nano, ĐHQG TP. HCM
PGS.TS Đặng Ngọc Toàn	Đại học Duy Tân
PGS.TS. Lê Tuấn Tú	Trường Đại học KHTN, ĐHQGHN
ThS. Nguyễn Thị Nhâm Tý	Trường Đại học Tây Nguyên
PGS.TS. Nguyễn Trí Tuấn	Trường Đại học Cần Thơ
GS.TS. Lê Anh Tuấn	Đại học Phenikaa
GS.TS. Mai Thanh Tùng	Đại học Bách khoa Hà Nội
PGS.TS. Võ Thanh Tùng	Trường ĐH Khoa học, Đại học Huế
TS. Ngô Sơn Tùng	Đại học Tôn Đức Thắng
PGS.TS. Trần Thị Thanh Vân	Trường Đại học KHTN, ĐHQG TP. HCM
ThS. Nguyễn Thị Thanh Vân	Trường Đại học Tây Nguyên
PGS.TS. Võ Văn Viên	Trường Đại học Tây Nguyên
PGS.TS. Phạm Văn Việt	Trường Đại học Công nghệ TP. HCM

PGS.TS. Lâm Quang Vinh	Trường Đại học KHTN, ĐHQG TP. HCM
PGS. TS. Nguyễn Minh Vương	Trường Đại học Quy Nhơn
PGS. TS. Đặng Đức Vượng	Đại học Bách khoa Hà Nội

Ban Thư ký	
PGS.TS. Trần Đăng Thành	Viện Khoa học vật liệu, VAST
CN. Nguyễn Thị Hương Lan	Viện Khoa học vật liệu, VAST
PGS.TS. Võ Văn Viên	Trường Đại học Tây Nguyên
PGS.TS. Nguyễn Thúy Chinh	Viện Khoa học vật liệu, VAST
TS. Phạm Sỹ Hiếu	Viện Khoa học vật liệu, VAST
TS. Bùi Thị Hoa	Viện Khoa học vật liệu, VAST
TS. Nguyễn Thanh Hường	Viện Khoa học vật liệu, VAST
PGS.TS. Bùi Xuân Khuyến	Viện Khoa học vật liệu, VAST
TS. Nguyễn Nhật Linh	Viện Khoa học vật liệu, VAST
TS. Phan Thế Long	Trường Đại học Công nghệ, ĐHQGHN
TS. Lê Văn Long	Viện Khoa học vật liệu, VAST
TS. Nguyễn Trịnh Thanh Nguyên	Trường Đại học Tây Nguyên
PGS.TS. Nguyễn Văn Quỳnh	Trường ĐH Khoa học và Công nghệ Hà Nội, VAST
TS. Phan Kế Sơn	Viện Khoa học vật liệu, VAST
TS. Nguyễn Anh Sơn	Viện Khoa học vật liệu, VAST
TS. Trần Bảo Trung	Viện Khoa học vật liệu, VAST
PGS.TS. Nguyễn Công Tú	Đại học Bách khoa Hà Nội
TS. Bùi Sơn Tùng	Học viện Khoa học và Công nghệ, VAST

MỤC LỤC

1. NGHIÊN CỨU VÀ ỨNG DỤNG HIỆN NAY VỀ VẬT LIỆU TỪ MỀM HỢP KIM VÔ ĐỊNH HÌNH VÀ NANO TINH THỂ 1

Bạch Thành Công, Nguyễn Quang Hòa, Trần Vĩnh Thắng, Vương Văn Hiệp, Nguyễn Văn Dũng, Nguyễn Ngọc Đỉnh, Nguyễn Duy Thiện, Bạch Hương Giang, Nguyễn Thế Nghĩa, Nguyễn Từ Niệm, Ngô Đức Minh, Nguyễn Tiến Đạt

2. CẢM BIẾN TỪ TRƯỜNG FLUXGATE SỬ DỤNG HỢP KIM VÔ ĐỊNH HÌNH NỀN COBALT 5

Trần Vĩnh Thắng, Lê Trung, Nguyễn Quang Hòa, Vương Văn Hiệp, Nguyễn Tiến Đạt, Lương Thị Minh Thúy

3. NGHIÊN CỨU KHẢ NĂNG HẤP THỤ SÓNG ĐIỆN TỪ VẬT LIỆU $Ni_{0,6}Zn_{0,4}Fe_2O_4$ CHẾ TẠO BẰNG PHƯƠNG PHÁP NGHIỀN CƠ NĂNG LƯỢNG CAO 9

Phan Tiến Danh, Đào Sơn Lâm, Trần Đăng Thành, Đào Thị Thanh Tâm, Bùi Xuân Khuyến, Bùi Sơn Tùng, Đỗ Khánh Tùng, Trần Quang Đạt, Nguyễn Thị Dung, Đinh Chí Linh

4. RESEARCH TREND ON THE ENHANCEMENT OF FERROMAGNETIC PROPERTIES IN LEAD-FREE FERROELECTRIC $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$ MATERIALS 13

Ngo Huyen Ngan, Nguyen Huu Lam, Han Ngoc Anh, Dang Duc Dung

5. FABRICATION OF FERROMAGNETIC MnBi POWDER BY BALL MILLING METHOD 17

Anh Vuong Kha, Tang Nguyen Van, Vuong Nguyen Van, Truong Nguyen Xuan

6. LIGHTWEIGHT AND EFFICIENT MICROWAVE ABSORBER FROM MACADAMIA NUTSHELL-DERIVED CARBON 21

Tran Quang Dat, Nguyen Nguyen Long, Ngo Ngoc Huynh, Tran Van Minh, Nguyen Van Hoang, Nguyen Van Tuan, Le Dinh Vi, Nguyen Tran Ha, Nguyen Vu Tung, Pham Van Thin

7. NÂNG CAO TÍNH CHẤT ĐIỆN TỪ CỦA VẬT LIỆU $BiFeO_3$ PHA TẠP La ĐỊNH HƯỚNG PHÂN HỦY THUỐC NHUỘM TỔNG HỢP 25

Đào Sơn Lâm, Ngô Mỹ Hoa , Trần Đăng Thành, Lê Thị Giang, Hồ Thị Ngọc Huyền, Chu Anh Đức, Nguyễn Minh Hiếu, Ngô Đức Minh, Nguyễn Thị Việt Chinh, Phạm Hồng Nam, Lê Thị Hồng Phong, Ngô Thu Hương

8. CHẾ TẠO CHẤM CARBON ỨNG DỤNG TRONG PHÁT HIỆN CÁC ION Fe^{3+} 29

Nguyễn Minh Hoàng, Phan Thị Thanh Huyền, Kiều Thu Huyền, Nguyễn Thị Bích Ngọc, Đào Văn Dương, Đào Quang Duy, Nguyễn Thùy Dương, Lê Tuấn Tú

9. ENHANCED MAGNETIC PROPERTIES OF LEAD-FREE FERROELECTRIC $Bi_{0,5}Na_{0,5}TiO_3$ VIA SOLID SOLUTIONS WITH PEROVSKITE $AlAO_3$ (*A* = Fe, Co, Ni, Mn) 32

Nguyen Phi Hung, Nguyen Dang Co, Han Ngoc Anh, Nguyen Hoang Thoan, Do Duc Tho, Dang Duc Dung

10. NGHIÊN CỨU CẤU TRÚC CHUYỂN ĐỔI PHÂN CỰC SÓNG DẢI RỘNG VÙNG DƯỚI 30 GHZ ĐỊNH HƯỚNG ỨNG DỤNG CHO ANTEN VI DẢI 36

Trần Mạnh Cường, Nguyễn Thị Thúy, Phạm Văn Điện, Kiều Quang Duy, Vũ Duy Chiến, Vũ Đình Lãm, Phạm Văn Hải

11. NGHIÊN CỨU MÀNG MỎNG NiFe CÓ THÀNH PHẦN DỊ HƯỚNG TỪ BIẾN THIÊN THEO CHIỀU DÀY 39

Nguyễn Văn Tuấn, Nguyễn Khắc Bình, Đỗ Thị Hồng, Hồ Anh Tâm, Đỗ Thị Hương Giang

12. ẢNH HƯỞNG CỦA NHIỆT ĐỘ THIÊU KẾT ĐẾN TÍNH CHẤT ÁP ĐIỆN CỦA BIẾN TỬ DẠNG ĐĨA TRÊN NỀN PZT ĐỒNG PHA TẠP Nb, Sb 43

Dụng Thị Hoài Trang, Trần Thành Văn, Lê Thị Liên Phương, Lê Trần Uyên Tú, Võ Thanh Tùng

13. NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO LINH KIỆN ĐIỆN TRỞ NHỚ DỰA TRÊN VẬT LIỆU PEROVSKITE $CsPbBr_3$ 47

Nguyễn Đức Long, Phan Hà Minh, Hoàng Việt Hưng, Dương Thanh Tùng

14. ẢNH HƯỞNG CỦA PHA TẠP KIM LOẠI CHUYỂN TIẾP 3d (Mn, Ni, Co) ĐẾN CÁC TÍNH CHẤT CẤU TRÚC, TỪ VÀ ĐIỆN MÔI CỦA VẬT LIỆU $BaTiO_3$ 51

Đào Xuân Trung Hiếu, Lê Duy Cương, Nguyễn Duy Xuân, Đỗ Chung Chiến, Phan Thanh Bình, Nguyễn Văn Tiến, Hồ Thị Anh

15. CẢI THIỆN TÍNH CHẤT SẮT ĐIỆN VÀ SẮT TỪ CỦA VẬT LIỆU MULTIFERROIC TỔ HỢP NỀN BZT-BCT ỨNG DỤNG PHÂN HỦY THUỐC NHUỘM TỔNG HỢP 55

Lưu Thị Nhạn, Phạm Xuân Thảo, Ngô Thu Hương, Lê Viết Báu, Chu Anh Đức, Đào Văn Hào, Vũ Thị Thuỳ, Đào Thị Thanh Tâm, Nguyễn Minh Hiếu, Đào Sơn Lâm

16. INFLUENCE OF FERROMAGNETISM ON FERROELECTRIC $Ba(Zr,Ti)O_3$ MATERIALS VIA SOLID SOLUTION OF $TrTiO_3$ (*Tr* = Fe, Co, Mn, Ni) 59

Ngo Huyen Ngan, Nguyen Hoang Thoan, Han Ngoc Anh, Do Duc Tho, Nguyen Dang Co, Dang Duc Dung

17. CHẾ TẠO VÀ NGHIÊN CỨU CẤU TRÚC VÀ TÍNH CHẤT TỪ CỦA VẬT LIỆU MÀNG MỎNG $BiFeO_3$ PHA TẠP Sm 63

Ngô Thu Hương, Phạm Xuân Thảo, Đào Sơn Lâm, Đỗ Thị Kim Anh

18. ELECTRICAL PROPERTIES OF $CoTiO_3$-MODIFIED $Ba(Zr,Ti)O_3$ SOLID SOLUTION STUDIED BY COMPLEX IMPEDANCE METHOD 67

Truong The Truong, Tran Minh Quang, Nguyen Hoang Thoan, Dang Duc Dung

19. TENSILE STRENGTH OF 3D PRINTING SAMPLE AT DIFFERENT ORIENTATIONS USING STEREOLITHOGRAPHY METHOD 71

Nguyen Hong Thang, Nguyen Hong Trong, Pham Thi Hong Nga

20. ENHANCEMENT OF FERROELECTRIC PROPERTIES IN FERROMAGNETIC MATERIALS VIA THE INCORPORATIONS OF FERROELECTRICALLY ACTIVE TI CATIONS 75

Nguyen Thi Lan Anh, Nguyen Hoang Thoan, Han Ngoc Anh, Nguyen Dang Co, Do Duc Tho, Dang Duc Dung

21. ẢNH HƯỞNG CỦA TỈ LỆ Ba/Sr ĐẾN ĐẶC TRƯNG DÒNG RÒ CỦA MÀNG MỎNG SẮT ĐIỆN KHÔNG CHÌ BSZT 79

Nguyễn Thị Minh Phương, Vũ Thu Hiền

22. NÂNG CAO TÍNH CHẤT SẮT ĐIỆN VÀ SẮT TỪ CỦA VẬT LIỆU $BiFeO_3$ PHA TẠP Pr CHO PHÂN HỦY METHYLEN BLUE 83

Nguyễn Thị Sạ, Ngô Thu Hương, Phạm Xuân Thảo, Phạm Quang Hoàng, Trần Đăng Thành, Lê Viết Báu, Ngô Đức Minh, Lê Thị Giang, Nguyễn Văn Đông, Nguyễn Thị Việt Chinh, Đào Sơn Lâm

23. NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO PHỨC HỆ $BaTiO_3/TiO_2$ BẰNG PHƯƠNG PHÁP THUỶ NHIỆT VÀ ĐÁNH GIÁ HIỆU ỨNG ÁP ĐIỆN 87

Nguyễn Trí Nghĩa, Phan Mỹ Duyên, Nguyễn Văn Vinh, Vũ Thị Châm, Nguyễn Tuấn Kiệt, Nguyễn Huy Tiệp, Phạm Đức Thắng, Lưu Mạnh Quỳnh, Đào Quang Duy

24. SOLUTION GROWTH OF METHYLAMMONIUM LEAD IODIDE ($CH_3NH_3PBI_3$) PEROVSKITE NANORODS ON THE GLASS SUBSTRATE 91

Nguyen Van Cuong, Phung Dinh Hoat, Nguyen Xuan Thau, Nguyen Tien Anh, Pham Tien Hung

25. ẢNH HƯỞNG CỦA ION Nd^{3+} ĐẾN TÍNH CHẤT VẬT LÝ CỦA MÀNG MỎNG NFO/BZT-BCT 95

Phạm Xuân Thảo, Nguyễn Thị Sạ, Lưu Thị Nhạn, Đào Thị Thanh Tâm, Ngô Thu Hương.

26. ẢNH HƯỞNG CỦA NHIỆT ĐỘ THIÊU KẾT ĐẾN ĐẶC TRƯNG DÒNG RÒ VÀ CƠ CHẾ DẪN ĐIỆN CỦA MÀNG MỎNG SẮT ĐIỆN $Ba(Zr,Ti)O_3$ 99

Tạ Việt Cương, Trịnh Thị Hà, Vũ Thu Hiền

27. VIBRATION PERFORMANCE OF AN ENCLOSURE FOR SATELLITE COMPONENTS, FABRICATED FROM A NANOPARTICLE-REINFORCED CARBON FIBER COMPOSITE 103

Bui Hung Thang, Dang Quoc Dai, Phan Ngoc Minh, To Anh Duc

28. MECHANICAL PROPERTY EVALUATION OF EPOXY COMPOSITES REINFORCED WITH CARBOXYL-FUNCTIONALIZED CARBON NANOTUBES 107

Bui Hung Thang, Truong Van Dang, To Anh Duc

29. NGHIÊN CỨU CẤU TRÚC CỘNG HƯỞNG NGANG TRONG MỞ RỘNG VÙNG HẤP THỤ SÓNG ĐIỆN TỪ 111

Trần Mạnh Cường, Nguyễn Thị Thuý, Phạm Văn Điện, Kiều Quang Duy, Vũ Duy Chiến, Vũ Đình Lãm, Phạm Văn Hải

30. KHẢO SÁT ĐẶC TÍNH TỪ CỨNG CỦA CÁC HỢP KIM ENTROPY CAO $AlNiTiCuCo_{35,6-x}Fe_{28,8+x}$ 115

Nguyễn Xuân Trường, Vương Khả Anh, Vương Thị Kim Oanh, Nguyễn Văn Đóa, Trần Bảo Trung, Nguyễn Văn Toàn, Nguyễn Văn Vượng

31. NGHIÊN CỨU, CHẾ TẠO BIẾN THẾ XUNG SỬ DỤNG BĂNG VÔ ĐỊNH HÌNH TỪ MỀM 119

Ngô Đức Minh, Phạm Văn Thành, Nguyễn Hoàng Linh, Phạm Thanh Phong, Nguyễn Đăng Vượng,Nguyễn Thị Hồng Hạnh, Nguyễn Ngọc Đỉnh

32. TỔNG HỢP HẠT NANO TiO_2 BẰNG PHƯƠNG PHÁP SOL–GEL VÀ ĐÁNH GIÁ TIỀM NĂNG SỬ DỤNG TRONG KEM CHỐNG NẮNG 123

Dương Ngọc Linh, Đỗ Đức Thọ, Lưu Thị Lan Anh, Phạm Văn Thắng, Nguyễn Hữu Lâm

33. CHẾ TẠO HẠT NANO $CoFe_2O_4$ ỨNG DỤNG HẤP PHỤ KHÍ ĐỘC VÔ CƠ 127

Nguyễn Thanh Hải, Nguyễn Khắc Mẫn, Nguyễn Văn An, Nguyễn Thành Vinh, Trần Văn Đáng, Bùi Thị Hằng, Nguyễn Thị Lan, Nguyễn Văn Quy

34. NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VÀ TÍNH CHẤT CỦA VẬT LIỆU $SrFe_{11,8}Ni_{0,2}O_{19}$ 131

Trần Thị Việt Nga, Nguyễn Vũ Minh Sơn, Tống Minh Thắng, Trần Vũ Diễm Ngọc, Trần Quang Đạt, Nguyễn Tuấn Linh, Đỗ Thị Hồng, Nguyễn Văn Duy

35. NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VÀ TÍNH CHẤT CỦA VẬT LIỆU $ZnO/NiFe_2O_4$ 135

Trần Thị Việt Nga, Tống Minh Thắng, Đinh Thị Tho, Tô Thanh Loan, Nguyễn Anh Đức

36. ẢNH HƯỞNG CỦA TẠP CuO ĐẾN TÍNH CHẤT ĐIỆN CỦA GỐM KHÔNG CHÌ TRÊN CƠ SỞ KNN 139

Lê Trần Uyên Tú, Vũ Thị Thu Thương, Trần Thành Văn, Lê Thị Liên Phương, Dụng Thị Hoài Trang, Võ Thanh Tùng

37. STABILITY AND SELECTIVITY OF PART-PER-BILLION LEVEL NO_2 GAS SENSOR BASED ON SnO_2 NANOWIRES 143

Tran Nguyen Anh Quan, Nguyen Duc Hoa, Nguyen Van Duy, Nguyen Phu Hung, Nguyen Duc Chinh

38. TÍNH CHẤT TỪ VÀ TỪ NHIỆT CỦA $La_{0,7}Ca_{0,3}MnO_3$ PHA TẠP Sn 147

Kim T. H. Mỹ, Nguyễn Minh Hiếu, Trần Đăng Thành, Đỗ Hùng Mạnh, Đinh Thanh Khẩn, Đặng Ngọc Toàn, Phan Thế Long

39. NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO KEM TẢN NHIỆT NỀN SILICON CHỨA VẬT LIỆU LAI h-BN/Au 151

Mai Thị Phượng, Đỗ Tuân, Nguyễn Văn Tú, Trần Văn Hậu, Nguyễn Thị Vân Anh, Nguyễn Thị Huyền, Nguyễn Thanh Hà, Lê Hồng Duyên, Phạm Văn Trình, Hoàng Anh Sơn, Phan Ngọc Minh, Bùi Hùng Thắng

40. NGHIÊN CỨU KHẢ NĂNG HẤP THỤ SÓNG ĐIỆN TỪ TRONG DẢI X-K_U CỦA VẬT LIỆU NANO Fe_3O_4/SiO_2 155

Lưu Thái Nam, Nguyễn Văn Quảng , Vũ Nhật Anh, Trần Quang Đạt, Nguyễn Thị Lan, Đoàn Quảng Trị

41. NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VÀ KHẢO SÁT SỰ THAY ĐỔI HÌNH DẠNG, KÍCH THƯỚC HẠT CỦA VẬT LIỆU NANO BẠC-CHITOSAN-POLYETHYLEN GLYCOL ỨNG DỤNG TRONG Y SINH 159

Lê Thị Thu Lan, Nguyễn Thị Thanh Tuyền, Phạm Văn Huấn, Tạ Quốc Tuấn, Phạm Hùng Vượng

42. CẢI THIỆN ĐỘ DẪN ĐIỆN TRONG BÁN DẪN SnTe PHA TẠP Ge ỨNG DỤNG NÂNG CAO HỆ SỐ CÔNG SUẤT TRONG VẬT LIỆU NHIỆT ĐIỆN 163

Nguyễn Thế Long, Trần Đăng Thành, Dương Anh Tuấn

43. HIGH-PERFORMANCE SPHERICAL POROUS CARBON FROM D-GLUCOSE FOR MICROWAVE ABSORPTION APPLICATIONS 167

Le Dinh Vi, Pham Xuan Quang, Nguyen Van Hoang, Nguyen Van Tuan, Nguyen Tran Ha, Dang Hai Ninh, Nguyen Vu Tung, Pham Van Thin, Tran Quang Dat

44. NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VẬT LIỆU NANO WO_3 PHA CUBIC BẰNG PHƯƠNG PHÁP SẤY PHUN NHẰM ỨNG DỤNG CHO CẢM BIẾN KHÍ NO_2 171

Đỗ Đăng Trung, Nguyễn Đỗ Ý Nhi, Trần Thị Thu Hằng, Nguyễn Công Tú, Nguyễn Văn Hiếu

45. NGHIÊN CỨU ẢNH HƯỞNG CỦA THÔNG SỐ CÔNG NGHỆ PHUN PHỦ NHIỆT KHÍ CHÁY ĐẾN ĐẶC TÍNH LỚP PHỦ VỚI HỆ BỘT PHUN Al-Mg-Si-Zn 175

Trịnh Văn Trung, Nguyễn Tuấn Hồng, Dương Văn Thiết, Vũ Văn Khánh

46. BIO-INSPIRED CHITOSAN-BASED NANOSTRUCTURES FOR OPTICAL ENHANCEMENT, ANTI-ICING AND WATER REPELLENT SURFACES 179

Thanh-Binh Nguyen, Hanh Vu Thi Hong, Thuy Chi Do, Dang Van Sang, Nguyen Thi Huong

47. ẢNH HƯỞNG CỦA ĐỘ TRẬT TỰ CỦA PHA $L1_0$ LÊN TÍNH TỪ CỨNG CỦA MÀNG MỎNG $Fe_{56}Pt_{44}$ 183

Nguyễn Hoàng Nam, Nguyễn Thị Thanh Vân, Trương Thành Trung, Trần Thị Hồng, Nguyễn Minh Hiếu, Nguyễn Thế Nghĩa, Phi Thị Hương, Hoàng Văn Huy, Nguyễn Hoàng Lương

48. CÁC CHẤM LƯỢNG TỬ GRAPHEN PHA TẠP: CÁC TÍNH CHẤT CẤU TRÚC, QUANG VÀ CÁC HOẠT TÍNH KHÁNG KHUẨN 186

Pham Thu Nga, Nguyễn Thị Mai Hương, Đào Nguyên Thuận, Lê Xuân Hùng, Phan Xuân Thiện, Nguyễn Hải Yến, Lê Thị Thu Hương, Julien Laverdant

49. GROWTH AND CHARACTERIZATION OF Fe-DOPED GALLIUM NITRIDE (GaN) FOR HIGH BREAKDOWN VOLTAGE IN HIGH-POWER SEMICONDUCTOR ELECTRONICS 191

Thi Thu Mai, Nguyen To Binh, Van Quynh Nguyen

50. NGHIÊN CỨU ĐỘ DỐC DƯỚI NGƯỠNG TRONG CẤU TRÚC TFET: GÓC NHÌN VẬT LÝ VỀ VẬN CHUYỂN ĐIỆN TỬ VÀ CÁC HỆ QUẢ 195

Nguyễn Thế Huy, Lê Minh An, Nguyễn Văn Định, Phạm Công Thắng, Nguyễn Hữu Lâm

51. NGHIÊN CỨU ẢNH HƯỞNG CỦA Ag KÍCH THƯỚC NANO MÉT BIẾN TÍNH TRÊN VẬT LIỆU TiO_2 ĐẾN ĐẶC TÍNH QUANG HỌC VÀ QUANG XÚC TÁC 199

Phạm Minh Thúy, Vũ Đức Chính, Nguyễn Thúy Vân, Chu Thị Thu Hiền, Phạm Thanh Bình, Phạm Nam Thắng

52. CHẾ TẠO VÀ CÁC TÍNH CHẤT ĐẶC TRƯNG CỦA MÀNG MỎNG DẪN ĐIỆN TRONG SUỐT DỰA TRÊN CẤU TRÚC LAI VẬT LIỆU NANO CACBON – POLY(3,4-ETHYLENE DIOXYTHIOPHENE): POLY(STYRENE SULFONATE) 203

Đỗ Tuân, Nguyễn Thị Huyền, Nguyễn Văn Tú, Trần Văn Hậu, Cao Thị Thanh, Bùi Hùng Thắng, Phạm Văn Nhất, Nguyễn Văn Hảo, Nguyễn Thị Xiêm, Nguyễn Văn Chúc, Phan Ngọc Minh, Phạm Văn Trình

53. ẢNH HƯỞNG CỦA NHIỆT ĐỘ NUNG ĐẾN TÍNH CHẤT QUANG CỦA VẬT LIỆU $MgAl_2O_4:Eu^{3+}$ CHẾ TẠO BẰNG PHƯƠNG PHÁP SOL - GEL 207

Hoàng Minh Tuấn, Trần Quốc Xuân, Chu Anh Tuấn, Nguyễn Văn Quang, Lê Tiến Hà, Đàm Quang Học, Vũ Thị Kim Liên

54. NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT QUANG, NHIỆT PHÁT QUANG VÀ ĐẶC TRƯNG ĐO LIỀU CỦA THỦY TINH KALI-LITHI-ALUMINOBORAT ĐỒNG PHA TẠP CÁC ION Ce^{3+}, Dy^{3}+ 211

Trần Ngọc, Phan Văn Độ

55. MỘT SỐ KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU ĐẶC TRƯNG QUANG HỌC VẬT LIỆU GỐM MgF_2 PHA TẠP VÀ KHÔNG PHA TẠP Eu^{3+} 215

Nguyễn Trọng Thành, Đỗ Thị Anh Thư, Vũ Thị Thái Hà, Nguyễn Thị Tú Oanh, Giang Hồng Thái, Đoàn Tuấn Anh, Đinh Mạnh Tiến

56. NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO MÀNG MỎNG ZnO PHA TẠP Sm^{3+} 219

Nguyễn Duy Thiện, Phan Thị Diên, Nguyễn Đức Sơn, Nguyễn Trí Nghĩa, Lưu Mạnh Quỳnh, Nguyễn Quang Hòa, Nguyễn Ngọc Đỉnh, Phạm Đức Thắng

57. NGHIÊN CỨU HIỆU ỨNG RAMAN TĂNG CƯỜNG CẢM ỨNG QUANG TRÊN MÀNG Au-ZnO 223

Nguyễn Việt Tuyên, Trần Văn Tân, Phạm Nguyên Hải, Nguyễn Cảnh Việt, Trần Thị Ngọc Anh, Sái Công Doanh, Nguyễn Quang Hoà, Nguyễn Trọng Tâm, Phạm Thị Hồng, Lê Thị Hải Yến, Lê Minh Phương, Trần Thị Hà, Ngạc An Bang

58. NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VÀ KHẢO SÁT TÍNH CHẤT TINH THỂ PEROVSKITE $(C_6H_5C_2H_4NH_3)_2Cu_{1-x}Co_xCl_4$ 226

Mạnh Danh Tiến, Nguyễn Huy Tiệp

59. ẢNH HƯỞNG CỦA NHIỆT ĐỘ ĐẾN TÍNH CHẤT QUANG CỦA VẬT LIỆU PEROVSKITE $CaZrO_3$: Er-Yb-Mo 230

Hoàng Tuấn Nam, Nguyễn Minh Tú, Đào Văn Dương, Hoàng Như Vân

60. KHẢO SÁT TÍNH CHẤT MÀNG MỎNG OXIT BÁN DẪN $(Cu_{1-x}Co_x)O$ CHẾ TẠO BẰNG PHƯƠNG PHÁP DUNG DỊCH 234

Đỗ Hồng Minh, Dương Đức Mạnh, Phạm Đức Anh, Bùi Nguyên Quốc Trình

61. NGHIÊN CỨU ẢNH HƯỞNG CỦA QUÁ TRÌNH PHA TẠP Er^{3+} LÊN HÌNH THÁI VÀ CẤU TRÚC CỦA $NaYF_4$ TỔNG HỢP BẰNG PHƯƠNG PHÁP THỦY NHIỆT 238

Ngụy Phan Tín, Dương Thành Đạt, Ngô Hải Đăng, Mai Hồng Hạnh, Nguyễn Ngọc Trung

62. PHÁT XẠ HUỲNH QUANG XANH LỤC VÀ ĐỎ ĐẬM CỦA VẬT LIỆU $CaAl_4O_7$ ĐỒNG PHA TẠP ION Mn^{2+}, Cr^{3+} 242

Nguyễn Văn Quang, Mai Xuân Dũng, Đăng Thị Thu Huyền, Nguyễn Thị Hạnh, Hoàng Quang Bắc, Chu Anh Vân

63. PHÁT TRIỂN HỆ THỐNG GIÁM SÁT HOẠT ĐỘNG CỦA TẤM PIN QUANG ĐIỆN SỬ DỤNG HỌC MÁY DỰA TRÊN DỮ LIỆU I-V KẾT HỢP ẢNH NHIỆT 246

Nguyễn Hữu Tráng, Hoàng Minh Trường, Lê Quang Linh, Hoàng Thùy Dương, Nguyễn Hoàng Thoan, Đặng Đức Dũng, Ngụy Phan Tín, Nguyễn Ngọc Trung

64. FACILE DESIGNING OF α-Ag_3VO_4/{0 1 0}-FACET EXPOSED $Ag_4V_2O_7$ HETEROJUNCTION WITH ENHANCED VISIBLE-LIGHT PHOTOCATALYTIC ACTIVITY 250

Nguyen Duc Van, Nguyen Thanh Huong, Hoang Thi Khuyen, Pham Thi Lien, Man Hoai Nam

65. CHẾ TẠO CẢM BIẾN LSPR SỢI QUANG ĐA MỐT HÌNH CHỮ D TÍCH HỢP HẠT NANO VÀNG ĐỂ PHÁT HIỆN THUỐC TRỪ SÂU 254

Phạm Thanh Bình, Nguyễn Văn Ân, Nguyễn Hải Bình, Nguyễn Đức Bình, Nguyễn Thế Anh, Nguyễn Thúy Vân, Phạm Nam Thắng, Vũ Đức Chính, Bùi Huy, Phạm Văn Hội

66. TÁN XẠ RAMAN TĂNG CƯỜNG BỀ MẶT TRÊN CƠ SỞ NANODENDRITES Ag: MỘT CÔNG CỤ PHÂN TÍCH HOÁ HỌC ĐỘ NHẠY CAO 258

Nguyễn Việt Tuyên, Trần Văn Tân, Phạm Nguyên Hải, Nguyễn Cảnh Việt, Trần Thị Ngọc Anh, Sái Công Doanh, Nguyễn Quang Hoà, Nguyễn Trọng Tâm, Phạm Thị Hồng, Lê Thị Hải Yến, Lê Minh Phương, Ngạc An Bang, Trần Thị Hà

67. PHÁT TRIỂN ĐẾ SERS DỰA TRÊN DÂY NANO CuO ĐÍNH HẠT NANO Au ĐỂ PHÁT HIỆN PHENOL TRONG NƯỚC SINH HOẠT 262

Lê Minh Phương, Nguyễn Việt Tuyên, Nguyễn Công Toản, Trần Văn Tân, Phạm Nguyên Hải, Ngạc An Bang, Trần Thị Hà

68. CHẾ TẠO VÀ NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT QUANG ĐIỆN HÓA CỦA VẬT LIỆU AgI/TiO_2 265

Nguyễn Văn Nghĩa, Nguyễn Ngọc Khoa Trường, Nguyễn Minh Vương, Cao Trọng Pháo, Hoàng Nhật Hiếu

69. ẢNH HƯỞNG CỦA NHIỆT ĐỘ ĐẾ Si(100) TỚI ĐẶC TRƯNG HÌNH THÁI HỌC, CẤU TRÚC VÀ TÍNH CHẤT QUANG CỦA MÀNG MỎNG NANO MoS_2 269

Nguyễn Quang Vinh, Dương Việt Dũng, Dương Thanh Tùng, Bùi Hồng Vân, Đặng Văn Thái, Vũ Thị Bích, Lâm Văn Năng và Nguyễn Tiến Đại

70. NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP VẬT LIỆU $BaLaAlO_4:Sm^{3+}$ ĐỊNH HƯỚNG ỨNG DỤNG TRONG HIỂN THỊ DẤU VÂN TAY CHÌM 273

Bùi Xuân Trường, Mai Nhật Bình, Nguyễn Xuân Tô Ni, Hoàng Thị Ngọc Hà, Nguyễn Duy Hùng

71. NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VÀ KHẢO SÁT TÍNH CHẤT ĐIỆN HÓA KHỬ CO_2 CỦA VẬT LIỆU COS 277

Nguyễn Đăng Phú, Nguyễn Kiều Chang, Phạm Văn Hải, Lục Huy Hoàng

72. HIỆU SUẤT QUANG XÚC TÁC CỦA VẬT LIỆU BI_2WO_6 PHA TẠP CÁC NGUYÊN TỐ Fe, Ag, Mo, Gd, N ĐƯỢC TỔNG HỢP BẰNG PHƯƠNG PHÁP HÓA CÓ HỖ TRỢ VI SÓNG VÀ THỦY NHIỆT 281

Nguyễn Đăng Phú, Vũ Quốc Trung , Phạm Văn Hải, Lục Huy Hoàng

73. SYNTHESIS AND PHOTOCATALYTIC PROPERTIES OF Bi_2MoO_6:Er/Yb PHOSPHORS 285

Nguyen Minh Tu, Tran Quang Huy, Hoang Nhu Van

74. THERMAL ANNEALING-DRIVEN MORPHOLOGY AND SERS ENHANCEMENT OF 600nm SILICA MONOLAYERS 289

Dinh Thi Thanh Huyen, Nguyen Thi Thuy, Luu Thi Lan Anh, Nguyen Thi Thanh Lan, Chu Manh Hoang

75. TỔNG HỢP VÀ NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT QUANG, HOẠT TÍNH XÚC TÁC CỦA VẬT LIỆU BiOBr: Ho^{3+}, Yb^{3+} 293

Lê Thị Vân, Nguyễn Văn Hải, Hoàng Như Vân, Nguyễn Thị Hồng Hạnh, Đỗ Danh Bích

76. NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO TẤM NANO WO_3 BẰNG PHƯƠNG PHÁP THỦY NHIỆT 297

Đỗ Thị Vân Anh, Đặng Thị Thanh Lê, Trần Thị Việt Nga, Nguyễn Đức Hòa

77. NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO TẤM NANO In_2O_3 BẰNG PHƯƠNG PHÁP THỦY NHIỆT 301

Hà Quang Huy, Đặng Thị Thanh Lê, Nguyễn Văn Duy, Nguyễn Đức Hòa

78. ẢNH HƯỞNG CỦA CHẤT TẠO PHỨC LÊN CÁC TÍNH CHẤT CỦA CHẤM CARBON 304

Phan Thị Thanh Huyền, Kiều Thu Huyền, Nguyễn Minh Hoàng, Đào Quang Duy, Lê Thu Phương, Tô Thị Kim Tuyền, Đào Ngọc Hoàn, Lê Tuấn Tú

79. LẮNG ĐỌNG CÁC HẠT NANO BẠC TRÊN BỀ MẶT CẤU TRÚC CHÓP SILIC CÓ SỬ DỤNG PHƯƠNG PHÁP QUANG HÓA 308

Hoàng Mạnh Trung, Nguyễn Thúy Vân, Phạm Thanh Bình, Phạm Văn Hội, Nguyễn Đăng Khánh

80. NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VẬT LIỆU $Ca_9Al(PO_4)_7:Eu^{3+}$ BẰNG PHƯƠNG PHÁP SOL – GEL 312

Hoàng Thị Ngọc Hà, Nguyễn Xuân Tô Ni, Mai Nhật Bình, Bùi Xuân Trường, Phùng Thị Thanh Hương, Hà Thị Hương, Nguyễn Duy Hùng

81. NGHIÊN CỨU, CHẾ TẠO VÀ KHẢO SÁT ĐẶC TRƯNG I-V CỦA BÓNG BÁN DẪN MÀNG MỎNG (TFT), SỬ DỤNG CHO THIẾT LẬP BỘ QUY TRÌNH THIẾT KẾ CẢM BIẾN ẢNH NHIỆT SỬ DỤNG TFT 316

Lê Phạm Ngọc Lâm, Nguyễn Đức Thành, Vũ Hoàng Việt, Trần Thế Vinh, Nguyễn Trần Thuật

82. NGHIÊN CỨU CẢI THIỆN ĐIỆN TRỞ TIẾP XÚC GIỮA CÁC DÂY NANO BẠC 320

Lưu Bá Hoàng Anh, Nguyễn Thị Hồng Nhung, Nguyễn Thị Thu Hiền, Phạm Anh Tuân, Trần Quốc Hoàn, Nguyễn Đăng Tuyên, Nguyễn Duy Cường

83. NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO SỢI NANO DỊ THỂ In_2O_3-WO_3 BẰNG PHƯƠNG PHÁP PHUN TĨNH ĐIỆN ỨNG DỤNG CHO CẢM BIẾN KHÍ 324

Nguyễn Huy Tân, Đặng Thị Thanh Lê, Nguyễn Văn Duy, Nguyễn Đức Hòa

84. NGHIÊN CỨU ẢNH HƯỞNG CỦA QUÁ TRÌNH PHA TẠP Ce^{3+} LÊN CẤU TRÚC VÀ TÍNH CHẤT QUANG CỦA TiO_2 NANO 328

Ngụy Phan Tín, Trần Thế Lợi, Nguyễn Ngọc Trung

85. NGHIÊN CỨU THIẾT KẾ BỘ LỌC QUANG PHỔ PHÂN CHIA ÁNH SÁNG ỨNG DỤNG TRONG ĐIỆN-NÔNG 332

Nguyễn Thanh Phương, Nguyễn Đức Hưng, Trương Thị Nhật Lệ, Trần Quốc Tiến, Tống Quang Công, Kiều Ngọc Minh

86. NGHIÊN CỨU, CHẾ TẠO MÀNG MỎNG ĐỒNG OXIT BẰNG PHƯƠNG PHÁP PHÚN XẠ SỬ DỤNG LÀM KÊNH DẪN CHO TRANSISTOR MÀNG MỎNG 336

Nguyễn Thị Ánh, Nguyễn Đức Thành, Vũ Hoàng Việt, Nguyễn Trần Thuật

87. NGHIÊN CỨU SỰ ẢNH HƯỞNG CỦA XỬ LÝ NHIỆT LÊN CÁC TÍNH CHẤT CỦA MÀNG MỎNG Sb_2Se_3 340

Nguyễn Thị Hồng Nhung, Phạm Việt Tùng, Lưu Bá Hoàng Anh, Phạm Anh Tuân, Trần Quốc Hoàn, Nguyễn Đăng Tuyên, Nguyễn Duy Cường

88. NGHIÊN CỨU ẢNH HƯỞNG CỦA N-CQD LÊN TÍNH CHẤT ĐIỆN HOÁ VÀ QUANG HỌC CỦA $BiVO_4$ 344

Nguyễn Thị Huyền, Đặng Hữu Phúc, Lê Trấn

89. NGHIÊN CỨU ẢNH HƯỞNG CỦA NHIỆT ĐỘ VÀ NỒNG ĐỘ PHA TẠP LÊN TÍNH CHẤT QUANG CỦA VẬT LIỆU HUỲNH QUANG La_2O_3 PHA TẠP Bi^{3+} 348

Nguyễn Thị Mỹ Hạnh, Hoàng Việt Hưng, Dương Thanh Tùng, Trần Mạnh Trung, Nguyễn Tư

90. TỔNG HỢP SỢI NANO OXIT KIM LOẠI BÁN DẪN $MnFe_2O_4$ TRỰC TIẾP TRÊN ĐIỆN CỰC BẰNG PHƯƠNG PHÁP PHUN TĨNH ĐIỆN 352

Nguyễn Sơn Tùng, Trịnh Trọng Chưởng, Phan Hồng Phước, Nguyễn Văn Hiếu, Nguyễn Văn Hoàng

91. ẢNH HƯỞNG ĐỒNG PHA TẠP Mn-Zn ĐẾN PHẨM CHẤT MÀNG MỎNG NỀN CuO 356

Nguyễn Văn Lợi, Nguyễn Sơn Lâm, Vũ Thị Huyền Trang, Phạm Đức Anh, Bùi Nguyên Quốc Trình

92. ẢNH HƯỞNG CỦA THỜI GIAN CHẾ TẠO ĐẾN TÍNH CHẤT QUANG CỦA CÁC CHẤM LƯỢNG TỬ BÁN DẪN CdSSe PHA TẠP CO 360

Nguyễn Thị Thu Hoàn, Giáp Tùng Dương, Bùi Thị Huyền Chang, Nguyễn Văn Trường, Nguyễn Xuân Ca, Đỗ Thị Huế, Vũ Thị Kim Liên, Nguyễn Thị Hằng Nga, Phạm Văn Dương, Phạm Thanh Hiếu, Phạm Minh Tân

93. NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT QUANG PHỔ CỦA NANO TINH THỂ $NaGdF_4:Sm^{3+}$ 364

Nguyễn Đăng Tâm, Nguyễn Việt Hà, Nguyễn Xuân Ca, Phan Văn Độ

94. TỔNG HỢP VẬT LIỆU COMPOSITE GO/ZnO ỨNG DỤNG TRONG PHÂN HỦY CHẤT MÀU HỮU CƠ 368

Sái Công Hồng, Đào Khánh Ly, Lê Ngọc Trang

95. ẢNH HƯỞNG CỦA LỚP NHÂN QUANG ĐIỆN TỚI HOẠT ĐỘNG CỦA PIN MẶT TRỜI PEROVSKITE SỬ DỤNG LỚP CHUYỂN TIẾP LỖ TRỐNG PHTHALOCYANINE 372

Trần Ngọc Anh, Phạm Đức Duy, Bùi Hồng Vân, Lê Tuấn Tú, Nguyễn Trí Nghĩa, Đào Quang Duy

96. NGHIÊN CỨU, CHẾ TẠO MẢNG HAI CHIỀU CÁC PHẦN TỬ ĐIỆN TRỞ DỰA TRÊN NỀN OXIT BÁN DẪN KIM LOẠI, ỨNG DỤNG TRONG VI CẢM BIẾN ẢNH HỒNG NGOẠI NHIỆT 376

Vũ Hương Ly, Trần Thế Vinh, Vũ Hoàng Việt, Nguyễn Trần Thuật

97. NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP VẬT LIỆU NANO $NiMn_2O_4$ VÀ ỨNG DỤNG HẤP PHỤ KHÍ ĐỘC 380

Nguyễn Thành Vinh, Nguyễn Thanh Hải, Tiền Văn Mạnh, Trần Văn Đáng, Bùi Thị Hằng, Nguyễn Duy Cường, Tạ Việt Cường, Dương Thanh Tùng, Vũ Văn Cát, Nguyễn Văn Quy

98. SPECTROSCOPY PROPERTIES OF DOPED GRAPHENE QUANTUM DOTS WITH CHANGING EMISSION COLORS IN THE VISIBLE REGION 384

Nguyen Thi Mai Huong, Pham Thu Nga, Dao Nguyen Thuan, Le Xuan Hung, Phan Xuan Thien, Le Thi Thu Huong and Julien Laverdant

99. CHẾ TẠO ĐẾ TÁN XẠ RAMAN TĂNG CƯỜNG BỀ MẶT DƯỚI DẠNG HOA NANO BẠC TRÊN BỀ MẶT SILIC BẰNG PHƯƠNG PHÁP LẮNG ĐỌNG ĐIỆN HÓA TRONG DUNG DỊCH CỒN 388

Lương Trúc Quỳnh Ngân, Đào Trần Cao, Cao Tuấn Anh

100. HIỆN TƯỢNG CỘNG HƯỞNG PLASMON TAMM TRONG CẤU TRÚC TINH THỂ QUANG TỬ SILIC XỐP PHỦ MÀNG KIM LOẠI 392

Nguyễn Thúy Vân, Hoàng Mạnh Trung, Phạm Văn Hội, Phạm Thanh Bình, Vũ Đức Chính, Nguyễn Hải Yến, Trần Thị Châm, Trần Thị Phương, Đỗ Thùy Chi

101. NONLINEAR OPTICAL FIBER WITH SINGLE-CORE, EIGHT-RODS STRUCTURE FOR MID-INFRARED SUPERCONTINUUM GENERATION 396

Nguyễn Quế Anh, Vũ Đức Lân, Lê Văn Hiếu, Từ Thị Trâm Anh, Nguyễn Phước Trung Hoà

102. CHẾ TẠO VẬT LIỆU NANO $MgFe_2O_4$ BẰNG PHƯƠNG PHÁP SOL-GEL: NGHIÊN CỨU ẢNH HƯỞNG CỦA NHIỆT ĐỘ NUNG Ủ TỚI SỰ THAY ĐỔI HÌNH THÁI HỌC, CẤU TRÚC VÀ TÍNH CHẤT QUANG 400

Nguyễn Bá Khương, Dương Việt Dũng, Đỗ Danh Bích, Đặng Phương Nam, Nguyễn Thị Phương Ly, Vũ Thị Bích, Nguyễn Tiến Đại, Phạm Duy Long, Nguyễn Thế Anh, Nguyễn Cao Khang

103. A COMPARATIVE STUDY ON THE THERMOELECTRIC PROPERTIES OF FILM AND BULK Mg-DOPED $CuCrO_2$ 404

Gam Hong Le, Ngan Thu Thi Tran, Ngan Kieu Ngoc Thi Nguyen, An Thuy Vo, Khoa Ngo Vu Le, Hanh Duc Thi Dinh, Tinh Van Nguyen, Dung Van Hoang

104. KHẢO SÁT CÁC TÍNH CHẤT QUANG SẮC VÀ ĐIỆN SẮC CỦA VẬT LIỆU TỔ HỢP $AgBr@WO_3$ TỔNG HỢP BẰNG PHƯƠNG PHÁP NHIỆT THỦY PHÂN TRỰC TIẾP 408

Hoàng Trọng Dũng, Lưu Thị Lan Anh, Nguyễn Hữu Lâm, Nguyễn Công Tú

105. DESIGN AND FABRICATION OF A CUSTOM OSCILLATING SYSTEM FOR TRIBOELECTRIC NANOGENERATOR OUTPUT CHARACTERIZATION 412

Minh Doan Nguyen, Duc San Nguyen, Thanh Dat Nguyen, Minh Phong Nguyen, Hoai Phuong Vo, Vi Minh Luu, Quoc Viet Dong, Dinh Tu Bui, Tuan Canh Nguyen

106. HYDROTHERMAL SYNTHESIS OF $MoSe_2$ FOR WATER SPLITTING APPLICATIONS 416

Quang Linh Kieu, Duc Hoa Nguyen, Thanh Loan To, Thi Kim Lien Nguyen, Van Dang Tran

107. IMPACT OF KEY PROCESS PARAMETERS ON SYNGAS QUALITY FROM THE GASIFICATION OF WOODY RESIDUES 420

Nguyen Van Dong, Nguyen Thu Phuong, Le Phuong Thu, Dinh Thi Mai Thanh, Nguyen Hong Nam

108. NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO ĐIỆN CỰC THANH NANO TiO_2 ỨNG DỤNG TRONG TẠO HYDRO 424

Trần Văn Nghĩa, Trần Ngọc Anh, Vũ Hoàng Hướng, Nguyễn Huy Tiệp, Phạm Đức Thắng, Lưu Mạnh Quỳnh, Nguyễn Duy Thiện, Đào Quang Duy

109. NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO KEO MICRO-NANO Cu@Ag BẰNG PHƯƠNG PHÁP KHỬ PHA LỎNG 428

Nguyễn Thương Thảo, Kiều Xuân Hậu, Nguyễn Huy Ngọc, Phạm Thị Thanh, Nguyễn Hải Yến, Nguyễn Văn Toàn, Nguyễn Đức Toàn, Nguyễn Huy Dân

110. ẢNH HƯỞNG CỦA HÀM LƯỢNG Ni ĐẾN TÍNH CHẤT HẤP THỤ VÀ GIẢI PHÓNG HYDRO CỦA VẬT LIỆU Mg-Ni 432

Phạm Thị Trang, Trần Bảo Trung, Đoàn Đình Phương, Đinh Chí Linh, Nguyễn Văn Toàn, Lại Văn Duy, Phùng Thị Hồng Vân, Đỗ Thu Hà, Lâm Khánh Ngọc, Đoàn Anh Tuấn, Đặng Quốc Khánh

111. SỰ THAY ĐỔI TỔ CHỨC VÀ TÍNH CHẤT CƠ HỌC CỦA HỢP KIM ENTROPY CAO $FeCoNiAl_{0,25}Mn_{0,75}$ THEO CHẾ ĐỘ Ủ 436

Lê Minh Đức, Nguyễn Văn Dương, Nguyễn Thanh Hùng, Tạ Đình Xuân, Nguyễn Đình Qúy, Triệu Khương, Trần Văn Chiến, Nguyễn Thành Đạt, Nguyễn Hồng Hải, Phạm Mai Khánh

112. CẤU TRÚC VÀ TÍNH CHẤT CỦA HỢP KIM NẶNG W-Ni-Fe-Co CHẾ TẠO BẰNG PHƯƠNG PHÁP ÉP NÓNG ĐẲNG TĨNH 440

Vũ Thăng Long, Đoàn Đình Phương, Nguyễn Quang Huân, Đinh Chí Linh, Nguyễn Văn Toàn, Lê Mạnh Hùng, Trần Văn Nghĩa, Trần Bảo Trung

113. TÍNH TOÁN ĐỘ TỰ CẢM CỦA CUỘN XOẮN ỐC HÌNH CHỮ NHẬT GẤP/UỐN ỨNG DỤNG CHO TRUYỀN NĂNG LƯỢNG KHÔNG DÂY 444

Lê Thị Hồng Hiệp, Phạm Thanh Sơn, Bùi Xuân Khuyến, Bùi Sơn Tùng, Trần Văn Huỳnh, Vũ Đình Lãm

114. MECHANICAL PROPERTIES OF LIGHTWEIGHT HYBRID TiC-SiC REINFORCED Al-Zn-Mg-Cu MATRIX COMPOSITES 448

Bui Duc Long

115. BIẾN TÍNH MÀNG DẪN PROTON TỪ POLY(VINYL ALCOHOL)/CELLULOSE ACETATE CHO CÔNG NGHỆ NĂNG LƯỢNG XANH 452

Phạm Thanh Hoa, Hoàng Thị Đông Quỳ, Phan Huỳnh Nhật Thanh

116. ĐẶC TÍNH CỦA VẬT LIỆU COMPOSITE TRÊN NỀN ACRYLONIYTILE BUTADIENE STYRENE GIA CƯỜNG BẰNG CELLULOSE ESTER HÓA 456

Hà Thị Thu Loan, Nguyễn Trung Độ, Lê Hồn Nhiên, Đào Thị Băng Tâm, Hà Thúc Chí Nhân

117. ẢNH HƯỞNG CỦA NỒNG ĐỘ Nb LÊN CẤU TRÚC VÀ TÍNH CHẤT NHIỆT ĐIỆN CỦA HỢP KIM HEUSLER Nb-Co-Sb 460

Kiều Xuân Hậu, Nguyễn Huy Ngọc, Phạm Thị Thanh, Nguyễn Hải Yến, Nguyễn Mẫu Lâm, Dương Đình Thắng, Vũ Mạnh Quang, Nguyễn Văn Toàn, Lưu Tiến Hưng, Nguyễn Huy Dân

118. FACILE FABRICATION OF $BiVO_4$/ NICO-LAYERED DOUBLE HYDROXIDE PHOTOANODE FOR EFFICIENT WATER OXIDATION 464

Nguyen Duc San, Nguyen Minh Doan, Vi Hoang Anh, Nguyen Tuan Canh, Pham Duy Long

119. CẤU TRÚC VÀ CÁC TÍNH CHẤT NHIỆT ĐIỆN CỦA HỢP KIM BÁN HEUSLER Ti-Zr-Ni-Sn-Te 468

Nguyễn Hải Yến, Nguyễn Huy Ngọc, Kiều Xuân Hậu, Phạm Thị Thanh, Lương Văn Đương, Vũ Mạnh Quang, Dương Đình Thắng, Nguyễn Mẫu Lâm, Nguyễn Huy Dân

120. ẢNH HƯỞNG CỦA PHA TẠP Sb VÀ Se LÊN CẤU TRÚC VÀ TÍNH CHẤT NHIỆT ĐIỆN CỦA HỢP KIM Bi-Te CHẾ TẠO BẰNG PHƯƠNG PHÁP ĐÚC 472

Nguyễn Huy Ngọc, Phạm Thị Thanh, Kiều Xuân Hậu, Nguyễn Hải Yến, Lưu Tiến Hưng, Vũ Mạnh Quang, Nguyễn Mẫu Lâm, Dương Đình Thắng, Nguyễn Huy Dân

121. VẬT LIỆU QUANG NHIỆT TỪ XƠ MƯỚP CHO ỨNG DỤNG BAY HƠI NƯỚC SỬ DỤNG NĂNG LƯỢNG MẶT TRỜI 476

Phạm Trung Kiên, Nguyễn Phương Anh, Trần Thị Bình Dương, Hà Linh Chi, Nguyễn Thị Anh Vui, Đỗ Danh Bích

122. CẢI THIỆN HỆ SỐ CÔNG SUẤT NHIỆT ĐIỆN CỦA ĐƠN TINH THỂ In_2Se_3 THÔNG QUA PHA TẠP Sn 480

Nguyễn Thị Hương, Phan Nhật Nguyên

123. SPHERICAL TRIBOELECTRIC NANOGENERATOR FOR VIBRATION ENERGY HARVESTING 484

Toan Van Nguyen, Thanh-Nam Nguyen, Thau Xuan Nguyen and Tien-Anh Nguyen

124. INVESTIGATING AND OPTIMIZING MICRO-NANOSTRUCTURED FUNCTIONAL LAYERS FOR TRIBOELECTRIC NANOGENERATORS 487

Minh Phong Nguyen, Hoai Phuong Vo, Duc San Nguyen, Minh Doan Nguyen, Phuong Hoai Nam Nguyen, The Long Phan, Tuan Canh Nguyen

125. NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO GẠCH KHÔNG NUNG TỪ VẬT LIỆU TÁI CHẾ BẰNG PHƯƠNG PHÁP GEOPOLYMER HÓA ỨNG DỤNG TRONG XÂY DỰNG BỀN VỮNG 491

Vũ Thị Thao, Lê Mạnh Cường, Đoàn Minh Quân, Hoàng Thị Hoa, Vũ Duy Minh, Hoàng Như Phương, Nguyễn Tuấn Thành, Trần Đức Đông

126. PREPARATION OF LAYERED $MoSe_2$ CATALYSTS FOR ENHANCED HYDROGEN EVOLUTION REACTION PERFORMANCE 495

Van-Truong Nguyen, Pham Minh Tan, Nguyen Thi Kim Ngan, Khieu Thi Tam

127. ELECTROCHROMIC AND ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF AMORPHOUS-CRYSTALLINE HYBRID WO3 NANOSTRUCTURES SYNTHESIZED VIA MICROWAVE-ASSISTED METHOD 499

Van Truong Nguyen, Mai Thi Tran, Cong Tu Nguyen

128. NHỮNG TIẾN BỘ GẦN ĐÂY TRONG NGHIÊN CỨU VẬT LIỆU TỪ NHIỆT GẦN NHIỆT ĐỘ PHÒNG 503

Phan Thế Long, Kim T. H. Mỹ, Nguyễn Minh Hiếu, Nguyễn Thị Đào, Nguyễn Tuấn Cảnh, Lê Việt Cường, Nguyễn Thị Hương, Dong-Hyun Kim, Tiền Văn Mạnh

129. CHẾ TẠO VÀ KHẢO SÁT TÍNH CHẤT CƠ LÝ CỦA COMPOSIT BITUM/CNTs 507
Phan Thị Thủy, Bùi Bùng Thắng

130. NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO THIẾT BỊ PHÂN BIỆT QUẢ CHÍN DỰA TRÊN CƠ CHẾ SÓNG SIÊU ÂM 511
Vũ Hoàng Hiệp, Hán Ngọc Anh, Nguyễn Ngọc Trung, Đặng Đức Dũng

131. HỆ THỐNG BÁO VÀ CHỮA CHÁY THÔNG MINH SỬ DỤNG CẢM BIẾN NHIỆT ĐIỆN HỒNG NGOẠI CHO NHÀ TRỌ VÀ CHUNG CƯ MINI 515
Đặng Tuấn Đạt, Nguyễn Đăng Cơ, Đồng Quốc Việt, Nguyễn Tuấn Cảnh, Bùi Đình Tú

132. RESEARCH ON THE EFFECT OF HARD AND SOFT IMPLICATIONS ON NANO-STRUCTURED PZT CERAMICS 519
Nguyen Duy Anh Tuan

133. NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VÀ KHẢO SÁT TÍNH CHẤT PHẢN SẮT ĐIỆN CỦA VẬT LIỆU PEROVSKITE LAI VÔ CƠ - HỮU CƠ $(PEA)_2TMPACu_2Cl_7$ 523
Nguyễn Hoàng Hưng, Nguyễn Huy Tiệp

134. NGHIÊN CỨU KHẢ NĂNG DỊCH TẦN HẤP THỤ GHZ CỦA VẬT LIỆU BIẾN HÓA ĐA LỚP 527
Trần Văn Huỳnh, Lê Thị Hồng Hiệp, Vũ Đình Lãm, Nguyễn Thanh Tùng

135. ẢNH HƯỞNG CỦA NHIỆT ĐỘ THIÊU KẾT XUNG ĐIỆN PLASMA LÊN CẤU TRÚC VÀ TÍNH CHẤT CỦA VẬT LIỆU NHIỆT ĐIỆN $Cu_{1,94}Al_{0,02}Se$ 531
Phạm Thị Thanh, Nguyễn Huy Ngọc, Kiều Xuân Hậu, Nguyễn Hải Yến, Lương Văn Đương, Đinh Chí Linh, Phạm Quang Hưng, Nguyễn Văn Toàn, Lưu Tiến Hưng, Nguyễn Huy Dân

136. ENHANCING PERFORMANCE OF ALUMINUM ANODE WITH PEO-DERIVED CARBON COATING FOR LITHIUM-ION BATTERIES 535
Le Chau Uyen Thu, Nguyen Thi Huyen, Pham Trung Kien, Nguyen Tran Hung, La Duc Duong

137. NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP VẬT LIỆU XÚC TÁC NiB/SiO_2 ỨNG DỤNG TRONG SẢN XUẤT HYDRO TỪ $NaBH_4$ 539
Hoàng Thu Phương, Lưu Minh Đức, Nguyễn Thị Lan, Trần Trọng An, Nguyễn Thị Tâm, Triệu Thị Hường, Hoàng Anh Sơn, Phạm Sỹ Hiếu

138. PHÂN BÓN DAP BÁN TRÊN THỊ TRƯỜNG VIỆT NAM: KẾT QUẢ PHÂN TÍCH SƠ BỘ BẰNG GHI PHỔ TIA X HUỲNH QUANG VÀ TÁN XẠ RAMAN 543
Đào Trần Cao, Lương Trúc Quỳnh Ngân, Lê Quang Huy, Nguyễn Như Đương

139. CẢM BIẾN SINH HỌC ĐIỆN HÓA TRÊN CƠ SỞ VẬT LIỆU NANO ĐỂ PHÁT HIỆN TÁC NHÂN GÂY BỆNH: THÁCH THỨC VÀ TRIỂN VỌNG 548
Trần Quang Huy, Nguyễn Thị Huế, Nguyễn Ngọc Chiến

140. CHẾ TẠO VÀ KHẢO SÁT HOẠT TÍNH XÚC TÁC PEROXIDASE CỦA MỘT SỐ NANOZYME HỆ Fe^{III} BẰNG PHƯƠNG PHÁP ĐIỆN HÓA 552

Nguyễn Khắc Tuấn, Dương Hoàng Anh, Trần Thị Thu Huyền, Nguyễn Thị Lan, Trần Thị Luyến, Bùi Thị Thanh Bình, Trần Vĩnh Hoàng

141. TỔNG HỢP POTASSIUM SILICATE VÀ THAN SINH HỌC BẰNG PHƯƠNG PHÁP XỬ LÝ TRO TRẤU TRONG DUNG DỊCH POTASSIUM HYDROXIDE 556

Lê Hồn Nhiên, Đào Thị Băng Tâm, Nguyễn Trung Độ, Hà Thúc Chí Nhân, Vũ Năng An, Lê Khắc Tốp, Trần Thị Thanh Vân, Lê Văn Hiếu

142. GREEN SYNTHESIS OF ZnO/ACTIVATED CARBON DERIVED FROM ROBUSTA COFFEE HUSK FOR HERBICIDE REMOVAL IN WATER 560

Nguyen Thi Anh Thu, Nguyen Manh Ha, Nguyen Thi Thu Hang, Vu Minh Chau, Cao Phuong Anh, Nguyen Thi Phuong, Nguyen Thi Thu Huong, Tran Van Khanh, La Duc Duong, Le Duy Khuong, Nguyen Thi Hoai Phuong

143. CẢM BIẾN SERS TRÊN NỀN VẬT LIỆU Fe_3O_4@C@Ag PHÁT HIỆN SIÊU NHẠY, TIN CẬY CAO THUỐC NHUỘM XANH METHYLEN 564

Đặng Thị Hạnh Trang, Ngô Thị Loan , Mai Quân Đoàn, Phạm Anh Tuấn, Lê Anh Tuấn

144. TÍNH CHẤT BỀ MẶT CỦA VẬT LIỆU $CaTiO_3:Er^{3+}$ LÊN Ti ĐỊNH HƯỚNG ỨNG DỤNG CHO Y SINH 568

Nguyễn Thị Thanh Tuyền, Nguyễn Duy Hùng, Lê Văn Toán, Lê Thị Tâm, Phạm Văn Hào, Phạm Hùng Vượng

145. NGHIÊN CỨU BÀO CHẾ SERUM DƯỠNG DA NANO VITAMIN C KẾT HỢP CURCUMIN VÀ NHA ĐAM (*Aloe vera* L.) 572

Phan Kế Sơn, Đồng Thị Nhâm, Mai Thị Thu Trang, Bùi Hà Bảo Hưng, Nguyễn Quỳnh Bảo Ngọc, Hà Phương Thư

146. NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VẬT LIỆU ĐA CHỨC NĂNG $NiFe_2O_4$-ZnO:Mn/SiO_2 VÀ CHỨC NĂNG HOÁ BỀ MẶT VỚI NHÓM CHỨC AMIN ĐỊNH HƯỚNG TRONG TÁCH CHIẾT, CHỤP ẢNH SINH HỌC 576

Nguyễn Tiến Đạt, Nguyễn Hải Ánh Dương, Nguyễn Duy Thiện, Nguyễn Huy Tiệp, Phạm Đức Thắng, Bùi Nguyên Quốc Trình, Lưu Mạnh Quỳnh

147. NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VÀ KHẢO SÁT HOẠT TÍNH XÚC TÁC CỦA VẬT LIỆU NANOZYME Co_3O_4 580

Dương Hoàng Thúc, Phạm Thị Hiền, Nguyễn Thị Đào, Hoàng Văn Tuấn

148. NGHIÊN CỨU VAI TRÒ CỦA LỚP PHỦ CHITOSAN TRONG VIỆC CẢI THIỆN ĐỘ ỔN ĐỊNH CỦA ASTAXANTHIN SỬ DỤNG HỆ MANG HẠT LIPID RẮN 584

Tô Xuân Thắng, Nguyễn Hoài Nam, Nguyễn Xuân Trường, Phạm Hồng Nam, Nguyễn Thị Luyến, Vương Thị Kim Oanh

149. VẬT LIỆU SIÊU HẤP PHỤ TRÊN NỀN POLYMER SINH HỌC – ĐỊNH HƯỚNG ỨNG DỤNG MÔI TRƯỜNG 588

Nguyễn Ngọc Thủy, Trương Văn Danh, Lê Thanh Xuân, Nguyễn Xuân Khôi, Nguyễn Võ Gia Bảo, Nguyễn Dương Khải

150. CẢM BIẾN MIỄN DỊCH QUANG HỌC KHÔNG GÁN NHÃN DỰA TRÊN ỐNG NANO TiO_2 ĐỂ PHÁT HIỆN VIRUS RUBELLA 592

Vũ Đan Vy, Nguyễn Ngọc Phương Thảo, Nguyễn Kim Ánh, Nguyễn Phương Thảo, Lê Ngọc Anh, Nguyễn Trường Giang, Trương Quốc Phong, Vũ Công Mạnh, Phạm Hùng Vượng

151. ĐẶC TÍNH LÝ HÓA CỦA HẠT NANO Ag CHẾ TẠO BẰNG PHƯƠNG PHÁP ĐIỆN HÓA XANH SỬ DỤNG DỊCH CHIẾT THỰC VẬT CỎ MỰC (*Eclipta prostrata*) 596

Nguyễn Thị Bảo Linh, Đỗ Danh Bích, Nguyễn Xuân Quang, Trần Quốc Tuấn

152. NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO CẤU TRÚC TỔ HỢP MoO_3-MoS_x/$BaTiO_3$ BẰNG PHƯƠNG PHÁP THỦY NHIỆT ỨNG DỤNG TRONG QUANG XÚC TÁC 600

Nguyễn Tuấn Kiệt, Nguyễn Quang Vinh, Vũ Thị Châm, Nguyễn Trí Nghĩa, Nguyễn Văn Vinh, Phan Mỹ Duyên, Bùi Hồng Vân, Phạm Đức Thắng, Lưu Mạnh Quỳnh, Nguyễn Tiến Đại

153. TỔNG HỢP VẬT LIỆU NANO ATO (ANTIMONY-DOPED TIN OXIDE) BẰNG PHƯƠNG PHÁP THỦY NHIỆT ỨNG DỤNG TRONG QUANG XÚC TÁC 604

Hoàng Việt Hưng, Nguyễn Thị Mỹ Hạnh, Nguyễn Đức Long, Dương Thanh Tùng, Nguyễn Duy Cường, Lâm Văn Năng, Võ Thị Lan Phương, Đỗ Quang Đạt

154. NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VẬT LIỆU COMPOSITE XANH TRÊN NỀN NHỰA POLYESTE BẤT BÃO HÒA KẾT HỢP BÃ SẮN 608

Lê Minh Thành, Đỗ Minh Hiếu, Trương Gia Vinh, Lê Thiên Đỉnh, Nguyễn Hoài Nam, Hà Thúc Chí Nhân

155. TỔNG HỢP LỚP PHỦ CALCIUM CARBONATE LÊN BỀ MẶT TITAN BẰNG PHƯƠNG PHÁP THỦY NHIỆT 612

Lê Thị Băng, Nguyễn Anh Sơn, Bùi Đức Long

156. TỐI ƯU ĐIỀU KIỆN TỔNG HỢP VÀ ỨNG DỤNG NANO BẠC CITRATE TRONG NUÔI CẤY MÔ CHUỐI GIÀ NAM MỸ (*Cavendish bananas*) 615

Lê Thị Hiên, Vũ Thị Huyền, Bùi Thị Dung, Phùng Thị Phương Nhung

157. NGHIÊN CỨU SỰ HÌNH THÀNH VÀ ỨNG DỤNG CỦA HẠT NANO ZnO SỬ DỤNG PHƯƠNG PHÁP TỔNG HỢP XANH 619

Nguyễn Thảo Chi, Phạm Văn Thắng, Trần Thanh Thái, Nguyễn Thị Tuyết Mai, Nguyễn Xuân Sáng, Lưu Thị Lan Anh

158. NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VẬT LIỆU NANO TỔ HỢP ZIF-8/Ag ỨNG DỤNG TRONG CẢM BIẾN SERS NHẰM PHÁT HIỆN HÀM LƯỢNG VẾT THUỐC BVTV THIRAM 623

Ngô Thị Loan, Đặng Thị Hạnh Trang, Mai Quân Đoàn, Phạm Anh Tuấn, Lê Anh Tuấn

159. NGHIÊN CỨU CẢI THIỆN BỀ MẶT VÀ NHUỘM MÀU KIM LOẠI TITAN ỨNG DỤNG CHO CHI TIẾT CẤY GHÉP XƯƠNG 627

Nguyễn Đức Hưng, Phạm Hồng Trang, Hoàng Văn Vương, Phạm Hùng Vượng

160. HIỆU SUẤT QUANG XÚC TÁC CỦA VẬT LIỆU WO_3-Ce ĐỒNG PHA TẠP TiO_2 TRONG QUÁ TRÌNH PHÂN HỦY THUỐC NHUỘM HỮU CƠ DƯỚI BỨC XẠ UV 631

Mạc Thị Quỳnh Trang, Đặng Tiến Đạt, Dương Anh Tuấn, Nguyễn Hữu Tuân

161. PHÁT HIỆN VẾT CỦA AURAMINE O TRONG SẦU RIÊNG BẰNG TÁN XẠ RAMAN TĂNG CƯỜNG BỀ MẶT 635

Lương Trúc Quỳnh Ngân, Nguyễn Đình Dũng, Nguyễn Anh Vũ, Đào Trần Cao

162. INVESTIGATION OF THE ADSORPTION CAPACITY OF La^{3+} IONS BY HYDROXYAPATITE 639

Nguyen Thu Phuong, Do Thi Hai, Le Phuong Thu, Nguyen Hong Nam, Dinh Thi Mai Thanh

163. ĐÁNH GIÁ ẢNH HƯỞNG CỦA SỢI NANOCELLULOSE ĐẾN VẬT LIỆU POLYURETHANE NANOCOMPOSITE 643

Nguyễn Tuấn An, Trần Quốc Đoàn, Nguyễn Hoàng Minh Phương, Trần Văn Lâm, Nguyễn Minh Toàn, Phạm Huy Lâm, Hoàng Thị Đông Quỳ

164. NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO HỆ VẬT LIỆU NANO KHÁNG SINH TiO_2-Ag-ERYTHROMYCIN 647

Phan Kế Sơn, Mai Thị Thu Trang, Lê Thị Thu Hương, Lê Thị Thuỳ Linh, Nguyễn Khánh Thơ, Nguyễn Thị Diệp, Hà Phương Thư

165. NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO HỆ NANO QUANG ĐỘNG TRÊN NỀN Fe_3O_4 MANG CHẤT NHẠY QUANG PROTOPORPHYRIN IX BẰNG COPOLYMER PLA-TPGS 651

Trần Thị Hồng Thịnh, Phan Kế Sơn, Mai Thị Thu Trang, Lê Thị Thu Hương, Phạm Hồng Nam, Nguyễn Thị Hồng Ngọc, Đỗ Vân Khánh, Hà Phương Thư

166. TÁI CHẾ HÓA HỌC POLYETHYLENE TEREPHTHALATE HƯỚNG ĐẾN TỔNG HỢP VẬT LIỆU POLYURETHANE 655

Trương Ngọc Nhi, Nguyễn Sơn Tài, Phạm Phùng Gia Bảo, Võ Minh Anh, Phạm Huy Lâm, Võ Thị Hai, Hoàng Thị Đông Quỳ, Nguyễn Tuấn An

167. NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VẬT LIỆU TITAN XỐP BỀ MẶT ĐỊNH HƯỚNG ỨNG DỤNG CẤY GHÉP Y SINH 659

Vũ Công Mạnh, Lê Văn Toán, Đặng Minh Đức, Phạm Văn Huấn, Phạm Hùng Vượng

168. ẢNH HƯỞNG CHIẾU SÁNG LED ĐA PHỔ LÊN SỰ SINH TRƯỞNG VÀ PHÁT TRIỂN CỦA CÂY MÙI (*Coriandrum sativum* L.) 663

Vũ Thị Nghiêm, Chu Thị Thu Hà, Tống Quang Công, Trần Quốc Tiến, Nguyễn Mạnh Hiếu, Tống Thị Hảo Tâm

169. NGHIÊN CỨU PHÁT TRIỂN MÀNG COMPOSITE SINH HỌC PBAT/PBS - ĐỊNH HƯỚNG CHO ỨNG DỤNG BAO BÌ THỰC PHẨM 667

Lê Thiên Đỉnh, Phạm Huy Lâm, Trần Lê Anh Thông, Nguyễn Thị Mỹ Kiều, Lê Thanh Huy, Hà Thúc Chí Nhân, Vũ Tiến Trung

170. FABRICATION OF NON-ENZYME SENSOR BASED ON $Ni(OH)_2$ NANOMATERIALS SYNTHESIZED USING ELECTROCHEMICAL DEPOSION METHOD 671

Dinh Hieu Trung, Chu Thi Xuan, Luc Nhu Quynh, Nguyen Thi Phuong Nhung, Nguyen Thị Nhung, Chu Manh Hung, Tran Thi Viet Nga, Nguyen Duc Hoa

171. NGHIÊN CỨU ẢNH HƯỞNG CỦA THỜI GIAN PHUN ELECTROSPINNING ĐẾN TÍNH CHẤT CẢM BIẾN KHÍ NO_2 TRÊN CƠ SỞ ỐNG NANO ZnO CHẾ TẠO BẰNG PHƯƠNG PHÁP ELECTROSPINNING KẾT HỢP ALD 675

Nguyễn Việt Hoàng, Nguyễn Viết Hương, Nguyễn Viết Chiến

172. EFFECT OF ACIDITY AND ACID ON SYNTHESIS OF WO_3 NANOSTRUCTURES VIA HYDROTHERMAL METHOD 679

Thi Anh Pham, Lan Anh Luu Thi, Lam Nguyen Huu, Cong Tu Nguyen

173. NGHIÊN CỨU THIẾT LẬP BUỒNG VI KHÍ HẬU CHO NGHIÊN CỨU KHẢO SÁT SINH TRƯỞNG CỦA CÂY HÚNG TRẮNG 683

Bùi Bình Nguyên, Tống Quang Công, Vũ Thị Nghiêm, Phạm Thị Liên, Phạm Văn Trường, Chu Thu Hà, Đoàn Tuấn Anh, Vũ Thị Thái Hà, Nguyễn Trọng Thành, Trần Quốc Tiến

174. CHẾ TẠO HẠT NANO KIM LOẠI BẰNG KỸ THUẬT LASER TRONG CÁC DUNG MÔI TƯƠNG THÍCH SINH HỌC ỨNG DỤNG TRONG CẢM BIẾN RAMAN 687

Trần Trọng Đức, Nguyễn Thị Hương Giang, Nguyễn Thế Bình

175. TỔNG HỢP THANH NANO $NiCo_2O_4$ THỬ NGHIỆM ỨNG DỤNG TRONG CẢM BIẾN ĐIỆN HÓA PHÁT HIỆN CHẤT MÀU THỰC PHẨM SUDAN I 691

Nguyễn Ngọc Huyền, Ngô Xuân Đinh, Hồ Trung Hiếu, Vũ Ngọc Phan, Vũ Thị Hồng Hà, Phạm Đức Thắng, Nguyễn Huy Tiệp, Nguyễn Đăng Cơ, Lê Anh Tuấn

176. NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VÀ ĐÁNH GIÁ TÍNH CHẤT ĐIỆN HÓA CỦA VẬT LIỆU NANO TỔ HỢP $ZnCo_2O_4$/g-C_3N_4 695

Nguyễn Ngọc Huyền, Ngô Xuân Đinh, Lê Anh Tuấn, Nguyễn Thị Phương Thảo, Bùi Ngọc Huê, Vũ Thị Hồng Hà, Phạm Đức Thắng, Nguyễn Đăng Cơ, Vũ Ngọc Phan

177. NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO MÀNG LỌC MÁU SỬ DỤNG BỤI TRO BAY NHIỆT ĐIỆN ĐỊNH HƯỚNG TIỀN PHÂN TÍCH HOÁ SINH 699

Phạm Trà Giang, Hà Thị Phương Thảo, Nguyễn Thị Thu Hà, Hoàng Văn Huy, Nguyễn Hoàng Nam, Bùi Nguyên Quốc Trình, Lưu Mạnh Quỳnh

178. ẢNH HƯỞNG CỦA ĐẾ NỀN ĐẾN CẤU TRÚC VÀ HÌNH THÁI CỦA VẬT LIỆU NANO ZnO CHẾ TẠO BẰNG PHƯƠNG PHÁP SOL-GEL 703

Nguyễn Thị Trà My, Lê Hoàng Phúc, Vũ Thị Thương Thảo, Nguyễn Văn Sỹ, Nguyễn Hoàng Hưng, Mạnh Danh Tiến, Lê Việt Cường, Lưu Mạnh Quỳnh, Phạm Đức Thắng, Nguyễn Huy Tiệp

179. CHẾ TẠO VÀ ĐÁNH GIÁ HOẠT TÍNH MÀNG KHÁNG KHUẨN DỰA TRÊN VẬT LIỆU NANO VÀNG-CHITOSAN-PIPERINE ỨNG DỤNG TRONG CHỮA LÀNH VẾT THƯƠNG 707

Lê Thị Vân Anh, Ngô Minh Lĩnh, Đặng Thị Mỹ Dung, Đoàn Đức Chánh Tín, Đặng Mậu Chiến

180. TÍNH CHẤT CỦA VẬT LIỆU TITAN XỐP SỬ DỤNG 50% NaCl LÀM CHẤT TẠO XỐP ĐƯỢC CHẾ TẠO BẰNG PHƯƠNG PHÁP THIÊU KẾT XUNG ĐIỆN PLASMA VỚI CÁC TỐC ĐỘ GIA NHIỆT KHÁC NHAU 711

Phạm Văn Hào, Nguyễn Thu Trang, Phùng Mạnh Quân, Ngô Minh Ngọc, Nguyễn Huy Việt, Nguyễn Anh Tú, Phạm Hùng Vượng, Đặng Quốc Khánh

181. INFLUENCE OF HYDROTHERMAL TEMPERATURE ON MORPHOLOGY, STRUCTURE AND OPTICAL PROPERTIES OF CARBON DOTS 715

Phan Thi Thanh Huyen, Vu Xuan Doan, Phan Thi Lan Huong, Le Tuan Tu, Van-Duong Dao

182. NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VÀ ĐẶC TRƯNG TÍNH CHẤT QUANG – NHIỆT CỦA VẬT LIỆU TỔ HỢP $Fe_{2.75}Gd_{0.25}O_4$/POLYANILINE 719

Lưu Hữu Nguyên, Trần Thị Ngọc Nhã, Tạ Ngọc Bách, Nguyễn Hoài Nam, Phạm Hồng Nam

183. TỔNG HỢP THỦY NHIỆT VI SÓNG CẤU TRÚC NANO OXIT SPINEL $Zn_{0.5}Mn_{0.5}Co_2O_4$ CHO ỨNG DỤNG ĐIỆN HÓA 723

Vũ Thị Hương Mai, Nguyễn Ngọc Huyền, Lê Thanh Liêm, Lê Anh Tuấn, Ngô Xuân Đinh

184. INVESTIGATION OF AMMONIUM ADSORPTION AND SLOW RELEASE OF SILICA NANOPARTICLES FROM RENEWABLE SOURSE AS NUTRIENT CARRIERS TO SOIL 727

Nguyen Van Thin, Mai Thi Lan, Trinh Quang Thong, Le Hai Dang

185. TỔNG HỢP VẬT LIỆU NANOCELLULOSE TỪ BÃ TRÁI ĐIỀU KẾT HỢP KẼM OXIDE TẠO MÀNG NANOBIOCOMPOSITE KHÁNG KHUẨN 731

Nguyễn Thái Ngọc Uyên, Vũ Năng An, Hà Thúc Chí Nhân, Đỗ Thị Vi Vi, Trần Thị Ngọc Mai

186. NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VÀ ĐÁNH GIÁ HỆ TỰ NHŨ HÓA (SEDDS) CHỨA BETULIN: CẢI THIỆN KHẢ NĂNG HÒA TAN, TIẾP CẬN TỚI NÂNG CAO SINH KHẢ DỤNG CHO HOẠT CHẤT 735

Lê Thị Thu Hương , Lê Thị Hương, Bạch Thành Sơn, Nguyễn Thị Mai Hương, Nguyễn Trọng Tĩnh

187. CÁC CHẤM LƯỢNG TỬ GRAPHENE PHA TẠP NI TƠ LÀM TỪ LÁ CHÀM MIỀN BẮC VIỆT NAM: NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO, ĐẶC TRƯNG CẤU TRÚC VÀ TÍNH CHẤT QUANG 739

Lê Thị Thu Hương, Lê Thị Hương, Nguyễn Trọng Tĩnh, Phan Thị Thuỷ, Phạm Thu Nga, Phạm Hồng Minh, Nguyễn Thị Mai Hương

188. CẢM BIẾN CORTISOL TRONG MỒ HÔI SIÊU NHẠY DỰA TRÊN CNT-TFT TRÊN ĐẾ DẺO VỚI ĐIỆN CỰC CỔNG GRAPHEN XỐP 743

Nguyễn Vân Anh, Lê Khánh Toàn, Nguyễn Văn Thức, Nguyễn Anh Tuấn, Nguyễn Minh Ngọc, Nguyễn Xuân Viết

189. TĂNG CƯỜNG CÁC ĐẶC TÍNH ĐIỆN HÓA BẰNG PHƯƠNG PHÁP BIẾN TÍNH BỀ MẶT VỚI HỆ VẬT LIỆU $NiFe_2O_4$ CHẾ TẠO BẰNG PHƯƠNG PHÁP THỦY NHIỆT KẾT HỢP VI SÓNG Ở ĐIỆN CỰC IN LƯỚI THƯƠNG MẠI 747

Ông Văn Hoàng, Ngô Xuân Đinh, Lê Anh Tuấn

190. TỔNG HỢP TÍNH CHẤT QUANG CỦA VẬT LIỆU HUỲNH QUANG PHÁT XẠ ĐỎ ỨNG DỤNG CHO LED CHUYÊN DỤNG TRONG NÔNG NGHIỆP 751

Nguyễn Thị Kim Chi, Nguyễn Trần Yến Vy, Tô Võ Hoài Phong, Đào Xuân Việt, Nguyễn Đức Trung Kiên, Đinh Mạnh Tiến

191. NGHIÊN CỨU TĂNG KHẢ NĂNG CHỊU TIA UV CHO VẬT LIỆU THẠCH ANH NHÂN TẠO BẰNG VẬT LIỆU NANO ZnO 755

Nguyễn Đức Phong, Hà Thu Hường, Lương Như Hải, Vũ Ngọc Phan

192. NGHIÊN CỨU THU HỒI P_2O_5 TỪ QUẶNG THẢI ĐUÔI TRONG QUÁ TRÌNH TUYỂN QUẶNG APATIT BẰNG AXIT SUNFURIC 759

Nguyễn Thị Hồng Phượng, Bùi Thị Vân Anh, Huỳnh Thu Sương

193. DỰ ĐOÁN NĂNG LƯỢNG HÌNH THÀNH CỦA VẬT LIỆU 2D PENTA-NiN2 BẰNG MÁY HỌC ÁP DỤNG MẠNG NEURAL NHÂN TẠO 763

Nguyễn Thành Tiên, Phạm Thị Bích Thảo, Lê Nhật Thanh, Nguyễn Hải Đăng

194. VẬT LIỆU BIẾN HOÁ HẤP THỤ DẢI RỘNG CHO ỨNG DỤNG NGỤY TRANG Ở VÙNG SÓNG VI BA VÀ HỒNG NGOẠI 767

Nguyễn Phồn Hai, Nguyễn Phúc Vinh, Bùi Sơn Tùng, Nguyễn Hải Anh, Dương Thị Hà, Phạm Văn Điện, Hồ Trường Giang, Nguyễn Thanh Tùng , Vũ Đình Lãm, Bùi Xuân Khuyến

195. XÂY DỰNG MÔ HÌNH MÁY HỌC NHẰM DỰ ĐOÁN TỐC ĐỘ PHÂN HỦY QUANG XÚC TÁC CÁC CHẤT HỮU CƠ 771

Hoàng Lương Cường, Vũ Đức Lân, Vũ Hoàng Nam, Nguyễn Đức Hảo, Nguyễn Phước Trung Hòa, Võ Hoa Sơn, Lê Khắc Tốp, Lê Văn Hiếu

196. THIẾT KẾ CẤU TRÚC VẬT LIỆU BIẾN HÓA CÓ Ô CƠ SỞ ĐƯỢC ĐIỀU KHIỂN TẦN SỐ CỘNG HƯỞNG BẰNG ÁNH SÁNG KHẢ KIẾN 775

Phạm Thanh Sơn, Lê Thị Hồng Hiệp, Bùi Xuân Khuyến, Nguyễn Hải Anh, Bùi Hữu Nguyên, Bùi Sơn Tùng, Vũ Đình Lãm

197. STRUCTURE, STABILITY, AND ELECTRONIC PROPERTIES OF AunY (n = 1-12) CLUSTERS: A THEORETICAL INVESTIGATION 779

Nguyen Van Dang, Nguyen Thi Mai, Hoang Thu Huyen, Vi Tien Thanh, Trinh Ngoc Hien, Le Thi Tuyet Ngan, Nguyen Thanh Tung, Ngo Thi Lan

198. DESIGN AND SIMULATION OF A ROBUST COUPLED-BEAM SYSTEM FOR Z-AXIS DISPLACEMENT 783

Dang Van Hieu, Nguyen Thanh Huong, and Chu Manh Hoang

199. NGHIÊN CỨU ẢNH HƯỞNG CỦA KÍCH THƯỚC LÊN TÍCH CHẤT TỪ CỦA HẠT NANO SẮT TỪ BẰNG PHƯƠNG PHÁP MÔ PHỎNG SỐ 787

Nguyễn Khắc Bình, Tran Quang Đạt, Lê Đình Vị, Phạm Văn Thìn, Tô Văn Nguyện, Nguyễn Thị Ngọc, Phùng Anh Tuấn, Đỗ Thị Hương Giang, và Nguyễn Văn Tuấn

200. TĂNG CƯỜNG CẤU TRÚC CỦA AMYLOID BETA PEPTIDE: SỰ KẾT HỢP GIỮA MÔ PHỎNG ĐỘNG LỰC HỌC PHÂN TỬ VÀ HỌC MÁY 791

Phạm Nguyễn Tín Trung, Bùi Minh Giang, Nguyễn Yến Linh, Phạm Phi Dũng, Nguyễn Thị Phương Trang, Trần Hoàng Lộc, và Trần Thị Minh Thư

201. NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT CHUYỂN ĐIỆN TRỞ CỦA MÀNG ĐA LỚP CrOx/TiOx DẠNG THANH CHÉO ỨNG DỤNG TRONG HỆ THỐNG TRỊ TUỆ NHÂN TẠO MÔ PHỎNG NÃO 795

Nguyễn Danh Thành, Phạm Phú Quân, Phạm Kim Ngọc, Nguyễn Trần Thuật, Đặng Văn Sơn,

202. APPLICATION OF DATA MINING IN THE STUDY OF MICRO-PHASE SEPARATION IN MULLITE GLASS 799

Dung Tri Pham, Lan Thi Mai, Hong Van Nguyen

203. NGHIÊN CỨU DFT VỀ SỰ HẤP PHỤ CỦA Hg VÀ Hg2Cl2 TRÊN NỀN VẬT LIỆU SnPb CHO ỨNG DỤNG CẢM BIẾN 803

Nguyễn Thanh Tùng, Trần Công Phong,

204. ANALYTICAL STUDY OF ONE-DIMENSIONAL PHOTONIC CRYSTAL STRUCTURES TiO_2/P(MMA-AA) BY MODELING 807

Phung Anh Duc, Tran Thi Ngoc Anh, Nguy Phan Tin, Nguyen Hoang Thoan

205. NGHIÊN CỨU MÔ PHỎNG CẢM BIẾN ẢNH TÍCH HỢP 4H-SiC MOSFETs VÀ PIN PHOTODIODE DÙNG TCAD 811

Tòng Duy Anh, Lê Thị Thuỳ Trang, Lê Anh Tiến, Nguyễn Thị Thuý

206. TÍNH CHẤT HỘI TỤ CÁC ĐẠI LƯỢNG CƠ BẢN CỦA BÁN DẪN Bi_2O_2Te: DFT+U+V 815

Hồ Minh Hiếu, Nguyễn Văn Hiệp, Nguyễn Danh Vương, Nguyễn Anh Sơn, Trần Văn Quảng

207. GIỚI HẠN TƯƠNG TÁC BẬC CAO TRONG BÁN DẪN Bi_2O_2Te: NGUYÊN LÝ TÍNH TOÁN ĐẦU TIÊN 819

Hồ Minh Hiếu, Nguyễn Văn Hiệp, Nguyễn Danh Vương, Nguyễn Anh Sơn, Trần Văn Quảng

208. TƯƠNG TÁC BẬC CAO TRONG CÁC BÁN DẪN Si-Ge: DFT+U+V 823

Nguyễn Văn Hiệp, Hồ Minh Hiếu, Nguyễn Anh Sơn, Trần Văn Quảng

209. NGHIÊN CỨU PHÂN BỐ TỪ TRƯỜNG TRONG HỆ THỐNG TRUYỀN NĂNG LƯỢNG KHÔNG DÂY SỬ DỤNG VẬT LIỆU BIẾN HÓA LINH HOẠT CƠ HỌC 827

Nguyễn Như Đương, Phạm Thanh Sơn, Bùi Hữu Nguyên, Bùi Xuân Khuyến, Bùi Sơn Tùng, Vũ Đình Lãm

210. TỔNG QUAN VỀ CÁC MÔ HÌNH TRƯỜNG PHA CHO VẾT NỨT GIÒN TRONG VẬT LIỆU DỊ HƯỚNG 831

Trần Công Quang Anh, Lê Đức Hiển, Nguyễn Thành Nhơn

211. NGHIÊN CỨU KHẢ NĂNG LIÊN KẾT VỚI HYDRO CỦA HỆ NANOCLUSTERS HỢP KIM AunCr ($n \leq 9$) BẰNG PHƯƠNG PHÁP PHIẾM HÀM MẬT ĐỘ 835

Nguyễn Thị Mai, Nguyễn Thị Huyền

212. APPLICATION OF DATA ANALYSIS TECHNIQUES FOR DETECTING STRUCTURAL AND DENSITY HETEROGENEITIES IN MgSiO3 GLASS 839

Lan Thi Mai, Dung Tri Pham, Hong Van Nguyen

213. NGHIÊN CỨU VÀ TỐI ƯU HÓA CHIỀU DÀY LỚP HẤP THỤ VÀ CHIỀU DÀY CÁC LỚP VẬN CHUYỂN ĐIỆN TỬ TRONG PIN MẶT TRỜI PbS-CQD ĐỂ TĂNG HIỆU SUẤT CHUYỂN ĐỔI QUANG ĐIỆN THÔNG QUA MÔ PHỎNG SCAPS-1D 843

Lê Quý Bảo, Vương Văn Huân, Nguyễn Thị Kim Cúc, Nguyễn Tuấn Linh, Trần Quang Đạt

214. SIMULATION OF HEAT TREATMENT OF 15%Cr-5%Ni-2%Cu MARTENSITIC STAINLESS STEEL USING DEFORM-HT SOFTWARE 847

Nguyen Van Hoang, Tran Son Hoang, Tran Van Nghia, Nguyen Duc Loc, Hoang Trung Kien, Lai Dang Giang

215. MỘT PHƯƠNG PHÁP MỚI CHẾ BIẾN XỈ TITAN TỪ SA KHOÁNG VEN BIỂN VIỆT NAM ĐỂ SẢN XUẤT PIGMENT TiO_2 851

Hoàng Trung Ngôn, Trần Anh Khoa, Phan Đình Tuấn

216. NGHIÊN CỨU ỨNG DỤNG VẬT LIỆU CÁCBON NANO TRONG LỚP MẠ ĐIỆN KIM LOẠI - HỢP KIM 855

Nguyễn Xuân Toàn, Trần Văn Hậu, Nguyễn Thị Minh Hiền, Phạm Văn Trình, Mai Thị Phượng, Nguyễn Thị Vân Anh, Nguyễn Thanh Hà, Lê Hồng Duyên, Phạm Hồng Hạnh, Đỗ Chí Linh, Phan Ngọc Minh, Lê Tuấn Minh, Bùi Hùng Thắng

217. ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR OF TiO_2 FROM $TiCl_3$ DISSOLVED IN NON-AQUEOUS SOLVENTS: A CYCLIC VOLTAMMETRIC STUDY 859

Le Đuc Tam, Thi-Hinh Dinh, Do Van Kiem, Nguyen Thi Thuy Trinh, Hoang Anh Viet, Nguy Phan Tin, Tu Le Manh

218. NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT VÀ KHẢ NĂNG BẢO VỆ CHỐNG ĂN MÒN CỦA LỚP PHỦ VẢY NHÔM KẼM PHA TẠP CeO_2 863

Trương Thị Nam, Lê Bá Thắng, Nguyễn Anh Sơn, Nguyễn Thị Thanh Hương, Nguyễn Tuấn Anh

219. ELECTRODEPOSITION BEHAVIOR OF Cu FROM Cu(I) IN DEEP EUTECTIC SOLVENTS: AN ELECTROCHEMICAL STUDY 867

Nguyen Thi Thuy Trinh, Thi-Hinh Dinh, Tam Le Duc, Do Van Kiem, Tu Le Manh

220. NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO HẠT NANOCOMPOSITE TiO_2/Cu_2O ỨNG DỤNG TRONG LỚP PHỦ POLYSILOXAN 871

Nguyễn Thuý Chinh, Nguyễn Xuân Thái, Nguyễn Minh Tân, Đỗ Văn Công, Nguyễn Anh Hiệp, Thái Hoàng

221. NGHIÊN CỨU KHẢ NĂNG BẢO VỆ CHỐNG ĂN MÒN - MÀI MÒN CỦA LỚP PHỦ HỒ QUANG Al-Mg 875

Nguyễn Văn Tuấn, Phạm Thị Hà, Phạm Thị Lý, Lý Quốc Cường, Đào Bích Thủy, Nguyễn Tuấn Anh, Lê Thu Quý

222. THE IMPACT OF THE PARTICLE SIZE OF LAYERED DOUBLE HYDROXIDES NANOCONTAINERS ON THE MECHANICAL AND CORROSION RESISTANCE OF EPOXY COATINGS 879

Vo Tuan Kiet, Nguyen Thi Kim Thoa, Pham Quynh Nhu, Nguyen Thanh Tan, Phan Thanh Thao, To Thi Xuan Hang, Nguyen Chi Cuong, Phan Minh Vuong

223. ENHANCEMENT OF ANTI-CORROSION OF CT3 STEEL IN NaCl 3,5% MEDIUM USING UREA MODIFIED GRAPHENE OXIDE-ZnO 883

Đỗ Tấn Tài, Antonov S.V., Nguyễn Thị Thu Hiền, Nguyễn Kim Thanh, Trần Thị Trúc Sương, Dương Huỳnh Thanh Linh, Trần Bội An

224. BẢO VỆ KIM LOẠI VÀ HIỆU SUẤT CÁCH NHIỆT CỦA SƠN CHỐNG NÓNG TRONG ĐIỀU KIỆN KHÍ HẬU TỰ NHIÊN TẠI VIỆT NAM 887

Doãn Quý Hiếu, Hà Hữu Sơn, Nguyễn Viết Thắng, Lưu Văn Trường, Nguyễn Ngọc Linh, Nguyễn Thúy May, Đỗ Đình Trung

225. NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VẬT LIỆU Pd-Sn BẰNG PHƯƠNG PHÁP THỦY NHIỆT 891

Phan Thị Hồng Hướng, Đỗ Văn Kiệm, Lê Đức Tâm, Nguyễn Thị Thùy Trinh, Lê Mạnh Tú, Đinh Thị Hinh

226. ẢNH HƯỞNG CHẾ ĐỘ ĐO XRF ĐẾN PHÂN TÍCH ĐỊNH LƯỢNG Zn, Ni TRONG DUNG DỊCH MẠ HỢP KIM 895

Nguyễn Như Đương, Lê Quang Huy, Nguyễn Thế Long, Nguyễn Thế Quỳnh, Nguyễn Thị Thoa, Trương Thị Nam

227. NGHIÊN CỨU ẢNH HƯỞNG CỦA MẬT ĐỘ DÒNG ĐIỆN ĐẾN ĐỘ BỀN ĂN MÒN CỦA LỚP MẠ Zn – NANO Al_2O_3 899

Nguyễn Thị Thanh Hương, Mai Việt Hà, Lê Đức Bảo, Uông Văn Vỹ, Trương Thị Nam, Lê Bá Thắng, Lê Thị Ngọc Anh, Nguyễn Thị Thùy Linh, Nguyễn Tuấn Anh

228. NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VẬT LIỆU COMPOSITE PVA/GO LÀM LỚP PHỦ KIM LOẠI 903

Phan Xuân Thiện, Nguyễn Thị Mai Hương, Lê Thị Thu Hương, Bạch Thành Sơn, Lê Thu Hương, Phan Thị Thủy

229. NGHIÊN CỨU KHẢ NĂNG BẢO VỆ KIM LOẠI CỦA LỚP PHỦ PA11/PPO/HNT TRONG MÔI TRƯỜNG OXY HÓA QUANG NHIỆT ẨM 907

Nguyễn Quang Minh, Mai Đức Huynh, Trần Hữu Trung, Nguyễn Thị Thu Trang, Trần Thị Mai, Nguyễn Hữu Đạt, Nguyễn Vũ Giang

NGHIÊN CỨU VÀ ỨNG DỤNG HIỆN NAY VỀ VẬT LIỆU TỪ MỀM HỢP KIM VÔ ĐỊNH HÌNH VÀ NANO TINH THỂ

Bạch Thành Công[1]*, Nguyễn Quang Hòa[1], Trần Vĩnh Thắng[1], Vương Văn Hiệp[1], Nguyễn Văn Dũng[2], Nguyễn Ngọc Đỉnh[1], Nguyễn Duy Thiện[1], Bạch Hương Giang[1], Nguyễn Thế Nghĩa[1], Nguyễn Từ Niệm[1], Ngô Đức Minh[1], Nguyễn Tiến Đạt[3]

[1]Khoa Vật lý, Trường ĐHKHTN, ĐHQGHN, Số 334 Nguyễn Trãi, Thanh Xuân, Hà Nội
[2]Khoa Vật lý Kỹ thuật, Đại học Khoa học và Công nghệ Hà Nội, Số 01 Đại Cồ Việt, Bạch Mai, Hà Nội
[3]Khoa Công nghệ và Kỹ thuật tiên tiến, Trường Đại học Việt Nhật, Đại học Quốc gia Hà Nội

*Email: congbt@hus.edu.vn

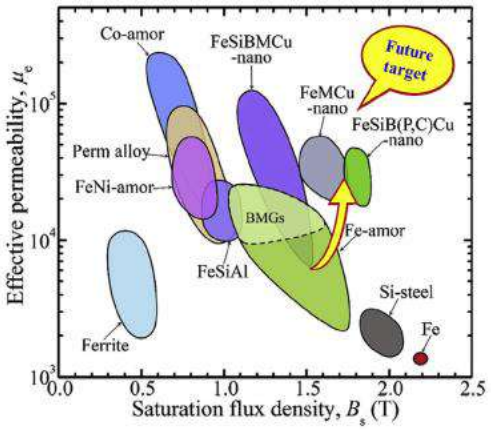
Tóm tắt:

Báo cáo trình bày tổng quan một số vấn đề nghiên cứu thực nghiệm và lý thuyết gần đây về vật liệu từ mềm hợp kim vô định hình và nano tinh thể nền cobalt (Co) và nền sắt (Fe). Một số kết quả nghiên cứu của Đề tài ĐTĐL.CN-27/23 về công nghệ ủ nhiệt nhanh, chiếu xạ ion niken (Ni) lên băng hợp kim vô định hình nền Co sử dụng máy gia tốc Pelletron nhằm nâng cao phẩm chất từ mềm và hiệu ứng trở kháng từ (MI) trong băng hợp kim từ ở vùng gần nhiệt độ phòng. Mô hình Ising với tương tác trao đổi ngẫu nhiên giải thích tính chất nhiệt động của vật liệu từ mất trật tự được thảo luận. Báo cáo cũng đề cập tới một số sản phẩm có tiềm năng ứng dụng trong công nghiệp điện và điện tử và một số phương pháp xác định các thông số từ của vật liệu từ mềm, siêu mềm.

Từ khóa: Amorphous, nanocrystal, ion radiation, Magnetoimpedance, Ising model.

GIỚI THIỆU

Hợp kim vô định hình (HKVĐH) và nano tinh thể (HKNNTT) nền sắt (Fe) và nền cobalt (Co) thể hiện các tính chất từ mềm tốt (Hình 1) [1]: *i*) Độ từ thẩm (μ) vượt trội, trong khi cảm ứng từ bão hòa (B_S) kém so với FeSi (tôn silic) không nhiều nhưng lớn hơn nhiều so với ferit; *ii*) Điện trở suất (của Metglas2605A là 130 μΩcm, của Finemet là 120 μΩcm) lớn gấp hơn 2 lần so với Fe-Si (60 μΩcm). Do đó, tổn hao dòng xoáy trong lõi biến áp HKVĐH hoặc HKNNTT giảm tới 70-80%; *iii*) Độ từ giảo bão hòa rất bé (trong một số HKNNTT làm giảm độ ồn, nhiễu trong biến thế); *iv*) Nhiệt độ Curie cao (T_C ~ 560 ^{o}C ở Finemet)*; v)* Dải tần số hoạt động rộng (tốt tới 500 kHz). Tuy nhiên, HKVĐH và HKNNTT cũng có 1 số điểm yếu như: *i)* Độ cảm từ bão hòa (B_S = 0,5-1,2 T) nhỏ hơn so với hợp kim FeSi (B_S = 1,8-2 T) do chứa ít Fe hơn; *ii*) Chúng khá giòn sau khi ủ nhiệt nên khó uốn cong, khó gia công cơ khí sau khi ủ nhiệt; *iii)* Công nghệ chế tạo phức tạp hơn so với FeSi, thời gian ủ nhiệt khá lâu (0,5-3 h). Tổng quan nghiên cứu khoa học & ứng dụng HKVĐH và HKNNTT có thể xem trong [1, 2, 3]. Trong bài này, chúng tôi tập trung phân tích một số kết quả nghiên cứu mới của đề tài ĐTĐL.CN-27/23 về HKVĐH và HKNNTT nền Co và Fe chế tạo bằng phương pháp nguội nhanh với tốc độ làm nguội hợp kim nóng chảy vào khoảng 10^6 ^{o}C/s.



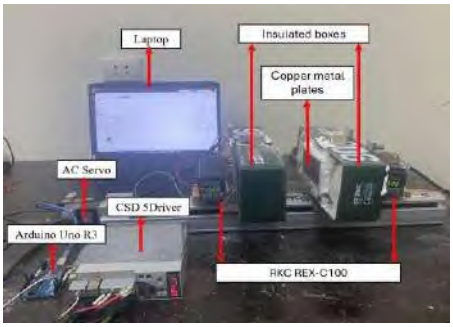
Hình 1: So sánh độ từ thẩm và cảm ứng từ bão hòa của các vật liệu từ mềm khác nhau [1]

THỰC NGHIỆM & KẾT QUẢ

1. Công nghệ ủ nhiệt nhanh

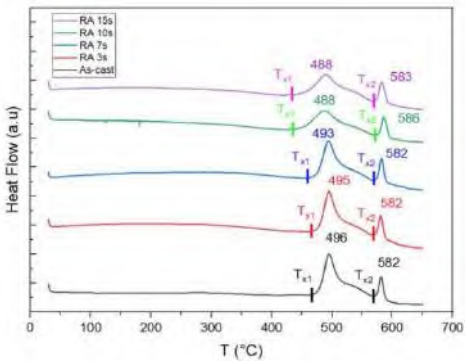
Điểm mới về nghiên cứu công nghệ chế tạo HKVĐH trong thời gian gần đây là công nghệ ủ nhiệt nhanh (UNN) [4, 5]: Khác với ủ nhiệt thường (UNT) thì UNN chỉ ủ nhiệt HKVĐH trong khoảng 3-30 s thay cho ủ nhiệt hàng vài chục phút đến hàng giờ như UNT. Tốc độ nâng nhiệt từ nhiệt độ phòng đến nhiệt độ ủ cũng rất cao khoảng 100-300 ^{o}C/s. Trong nghiên cứu [6] của chúng tôi, thiết bị UNN tự chế có hai bản đồng dày được đốt nóng ở nhiệt độ ủ

T_a và được điều khiển tiếp xúc khi mẫu băng HKVĐH $Co_{42}Fe_{28}Cr_2B_{10}Si_{18}$ dài 7 cm được đặt giữa chúng (Hình 2). Thời gian tiếp xúc của hai bản đồng là thời gian UNN. Phân tích DSC (Hình 3) chỉ ra tỷ phần kết tinh của các mẫu UNN (3 s, 7 s, 10 s, 15 s) ở nhiệt độ T_a = 500 °C tăng so với mẫu không ủ (as-cast) là: 9 %, 19 %, 42 %, 43 %.



Hình 2: Hệ ủ nhiệt nhanh băng HKVĐH [6]

Đồng thời, kích thước các hạt nano tinh thể α-CoFe, α-FeSi, α-Fe hình thành trong mẫu tương ứng với thời gian UNN trên là 7 nm, 9 nm, 10 nm, 12 nm nhỏ hơn khá nhiều so với UNT. Điểm lý thú là nghiên cứu đã chỉ ra thời gian ủ tối ưu cho hiệu ứng trở kháng từ (Magnetoimpedance - MI) của vật liệu.

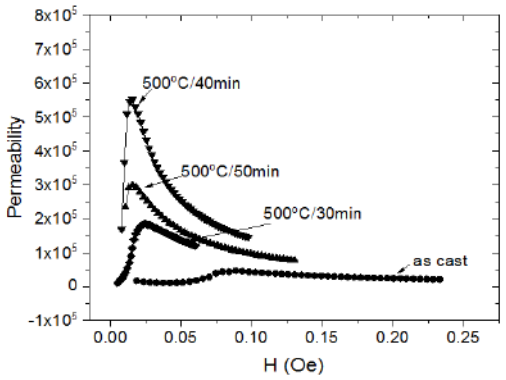


Hình 3: Giản đồ DSC của các mẫu không ủ nhiệt (as-cast) và UNN (3 s, 7 s, 10 s, 15 s) ở nhiệt độ T_a = 500 °C

Điều này thể hiện sự tương quan giữa thời gian UNN - tỷ phần kết tinh - Tỷ số hiệu ứng trở kháng từ cực đại (MI ratio $(\Delta Z/Z)_{max}$). Thời gian UNN là 7 s, băng $Co_{42}Fe_{28}Cr_2B_{10}Si_{18}$ với tỷ phần kết tinh 19 % cho $(\Delta Z/Z)_{max}$ = 113 % lớn nhất. Hiện tượng tương tự cũng được quan sát thấy ở dây nano nền Co được UNT [8].

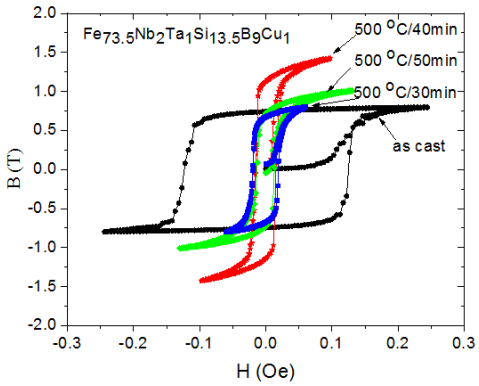
2. Ủ từ nhiệt hệ finemet

Phương pháp ủ từ nhiệt (UTN) là phương pháp phổ biến để tăng phẩm chất của vật liệu từ mềm [9]. Tuy nhiên, việc lựa chọn chế độ UTN phụ thuộc vào vật liệu cụ thể. Trong [10], các tác giả đã chỉ ra rằng UTN (ở T_a = 500 °C trong thời gian 30 phút, 40 phút, 50 phút và trong từ trường H = 10 Oe) HKVĐH $Fe_{73,5}Nb_2Ta_1Si_{13,5}B_9Cu_1$ dẫn tới sự hình thành các hạt nano tinh thể α-Fe (Si) kích thước trung bình từ 8-11 nm (dựa trên phân tích ảnh X-ray) và độ từ thẩm của vật liệu tăng lên đến 10^5 (Hình 4).



Hình 4: Độ từ thẩm của finemet phụ thuộc từ trường

Hình 5 cho thấy các vòng trễ của các mẫu UTN bị thu hẹp lại so với mẫu as-cast và mẫu ủ trong 40 phút đạt được B_s = 1,45 T, lực kháng từ H_c = 0,015 Oe và độ từ thẩm cực đại đạt $\mu_{max} = 5{,}52\times10^5$. Các tính chất này ưu việt hơn sản phẩm finemet FT-3M của hãng Hitachi [11] ($\mu_{max} = 7\times10^4$, H_c = 0,031 Oe, B_s = 1,23 T). So sánh cụ thể với các nghiên cứu khác được đưa ra trong [10].



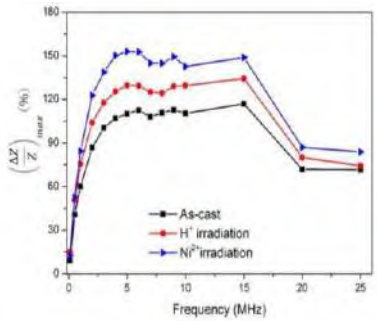
Hình 5: Vòng trễ từ của các mẫu finemet không ủ từ nhiệt (as-cast) và UTN

3. Chiếu xạ ion tăng cường hiệu ứng trở kháng từ trong băng HKVĐH

Khả năng tăng cường hiệu ứng trở kháng từ của vật liệu băng HKVĐH $Co_{64,5}Fe_{4,5}Cr_3B_{10}Si_{18}$ được chiếu xạ bởi các ion hydro (H^+), ion niken (Ni^{+2}) năng

lượng 1,5 MeV, liều lượng 1×10^{15} ions/cm^2 cung cấp bởi máy gia tốc Pelletron 5SDH2 (Hình 6) được thực hiện trong công trình [12]. Chiếu xạ ion không làm thay đổi cấu trúc VĐH nhưng làm tăng điện trở suất vật liệu (tăng khoảng 1,5 lần trong trường hợp chiếu xạ Ni^{2+}). Tỷ số trở kháng từ cực đại $(\Delta Z/Z)_{max}$ và độ nhạy với từ trường đạt khoảng 157 % và 8,6 %/Oe trong trường hợp chiếu xạ HKVĐH nói trên bằng chùm ion Ni^{2+} (Hình 7).

Hình 6: Máy gia tốc Pelletron 5SDH2, Khoa Vật lý ĐHKHTN, ĐHQGHN



Hình 7: Tỷ số trở kháng từ cực đại $(\Delta Z/Z)_{max}$ của các mẫu HKVĐH $Co_{64,5}Fe_{4,5}Cr_3B_{10}Si_{18}$ được chiếu xạ các ion H^+, Ni^{+2} và không chiếu xạ [12]

4. Lý thuyết vi mô về hiệu ứng từ nhiệt

Hiện nay, mô hình di hướng từ ngẫu nhiên của Herzer [13, 14] vẫn được coi là phù hợp nhất cho giải thích tính chất từ của HKNNTT. Theo Herzer, hệ số dị hướng từ hiệu dụng <*K*> của cấu trúc hai pha (pha nano tinh thể nhúng trong pha VĐH của HKNNTT) khi kích thước hạt *D* nhỏ hơn độ dài tương tác trao đổi L_{exc} tỉ lệ với luỹ thừa bậc sáu của kích thước hạt: $K=\frac{K_1^{\,4}}{A^3}D^6$, $L_{exc}\approx\sqrt{\frac{A}{\langle K\rangle}}$ (K_1 là hằng số dị hướng từ tinh thể, *A* là độ cứng trao đổi). Từ đó, ta thấy lực kháng từ $H_c \sim D^6$ và độ từ thẩm $\mu \sim 1/D^6$. Herzer đánh giá $L_{exc} \approx 40$ nm cho Finemet. Finemet $Fe_{73,5}Nb_2Ta_1Si_{13,5}B_9Cu_1$ của chúng tôi có *D* trong khoảng 8-11 nm, do đó điều kiện $D < L_{exc}$ được thoả mãn và phù hợp với mô hình Herzer. Lý thuyết vi mô cho mạng spin mất trật tự tương tác đã được phát triển [15] sử dụng mô hình mạng spin Ising S_j (j là chỉ số nút mạng) tương tác trao đổi với nhau (đặc trưng bởi tích phân trao đổi J_{ij} thăng giáng) trong từ trường *h*:

$$H = -\sum_{ij} J_{ij}\, S_i\, S_j - h\sum_j S_j. \qquad (1)$$

Hàm phân bố xác suất cho J_{ij} được chọn có dạng hàm delta Dirac:

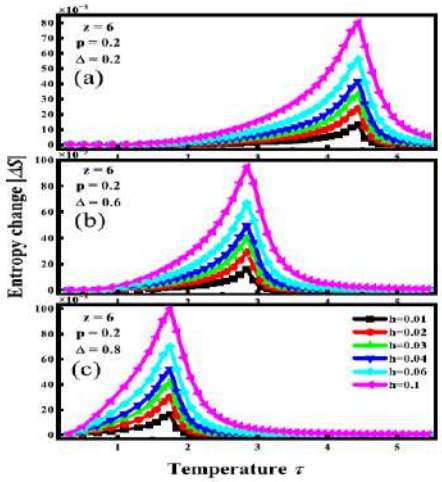
$$P(J_{ij}) = p\delta\,[J_{ij}- J(1+\Delta)]+ (1-p)\,\delta\,[J_{ij}- J(1-\Delta)] \qquad (2)$$

$1 \geq p \geq 0$ là xác xuất thăng giáng, Δ là độ thăng giáng của tích phân trao đổi so với giá trị trung bình *J*. Trong gần đúng trường hiệu dụng đã nhận được phương trình đại số cho moment từ tỷ đối $m = \ll S_j \gg_r$

$$m = \sum_{n=0}^{z} C_n^z\, A_n(\alpha, p, \Delta, h.z) m^n. \qquad (3)$$

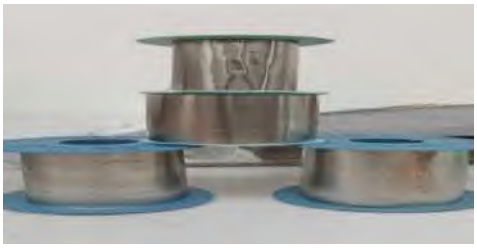
Ở đây, ngoặc nhọn thứ nhất biểu thị trung bình thống kê nhiệt động <...> = $Tr(e^{-\beta H}...)/\mathrm{Tr}(e^{-\beta H})$, ngoặc nhọn thứ hai biểu thị trung bình của hàm biến ngẫu nhiên $\mathcal{L}(J_{ij})$ theo hàm phân bố, $\langle\mathcal{L}(J_{ij})\rangle_r = \int\left(\prod_{ij} dJ_{ij}\right)\mathcal{L}(J_{ij})\,P(J_{ij})$. Chữ *z* biểu thị số spin lân cận gần nhất trong mạng. C_n^z là hệ số nhị thức. A_n là hệ số phụ thuộc các tham số của bài toán. Hình 8 cho thấy lý thuyết mô tả tốt sự thay đổi Entropy của hệ spin mất trật tự trong từ trường ngoài. Ngoài ra, lý thuyết cho mạng spin cấu trúc tổ ong hai lớp cũng được xây dựng [16].

5. Một số sản phẩm vật liệu và linh kiện

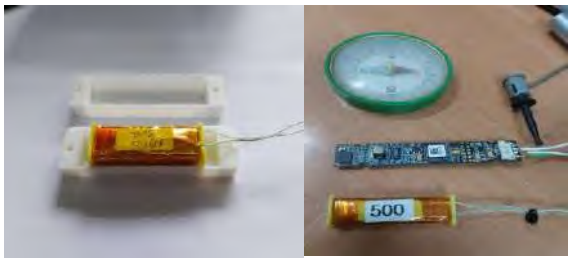


Hình 8: Sự thay đổi entropy của mạng spin mất trật tự theo nhiệt độ ở các từ trường khác nhau

Các băng HKVĐH nền Co và nền Fe có độ dày 22-30 μm, độ rộng 3-20 mm, độ dài 1-20 m đã được chế tạo bằng phương pháp nguội nhanh (Hình 9). Một số HKVĐH được ủ nhiệt, ủ từ nhiệt để làm lõi biến thế xung, cuộc lọc giao thoa điện từ (EMI), lõi cảm biến đo từ trường bé của từ kế từ thông (fluxgate). Cảm biến fluxgate chế tạo có độ nhạy cao, có khả năng phát hiện thăng giáng từ trường nhỏ cỡ nT, dải đo đến mT, ứng dụng làm la bàn điện tử, kiểm tra không phá hủy, đo độ dịch chuyển, vị trí và quan trắc biến thiên từ trường Trái đất (Hình 10).



Hình 9: Các băng HKVĐH nền Co và nền Fe chế tạo bằng phương pháp nguội nhanh



Hình 10: Cảm biến đo từ trường bé dùng cho máy đo từ trường Từ kế từ thông (Fluxgate)

KẾT LUẬN

Kết quả của những nghiên cứu chế tạo và ứng dụng băng HKVĐH và HKNNTT nền Co và Fe được tài trợ bởi ĐTĐL.CN-27/23 đã góp phần thúc đẩy nghiên cứu cơ bản & ứng dụng vật liệu này vào công nghiệp điện và điện tử.

Lời cảm ơn: Công trình này được thực hiện với sự hỗ trợ kinh phí của đề tài ĐTĐL.CN-27/23 thuộc Chương trình phát triển Vật lý giai đoạn 2021-2025.

Tài liệu tham khảo

1. F.C. Li, T. Liu , J.Y. Zhang , S. Shuang, Q. Wang, A.D. Wang, J.G. Wang, Mater. Today Adv. **4**, 100027 (2019).
2. W. Wang, J. Fan, C. Li, Y Yu, A Wang, S. Li, J. Liu, Energies **18**, 482 (2025).
3. Z. Huo, G. Zhang, J. Han, J. Wang, S. Ma, H. Wang, Processes **10**, 1203 (2022).
4. K. Suzuki, J. Magn. Magn. Mater. **592**, 171677 (2024).
5. M. Han, C. Sun, H. Xu,Y. Meng, Q. Luo, B. Qiao, Y. Xu,T. Zhang, J. Mater. Res. Tech. **26**, 5425 (2023).
6. Duc Minh N, Quang Hoa N, Van Dung N, Duy Thien N, Vinh Thang T, Thanh Son B, Ngoc Tu N, Thanh Cong B, Ngoc Dinh N, Adv. Nat. Sci.:Nanosci. Nanotech. 2025 (accepted).
7. R. Xiang, S. Zhou, B. Bangshao Dong, G. Zhang, Z. Li, Y. Wang, C. Chang, Prog. Nat. Sci-Mater **l24** 649 (2014).
8. A. Zhukov,M. Ipatov, P. Corte-León, et al., J. Alloys Compd. **814**, 152225 (2020).
9. Y. Zhang, Y. Yang, Z. Wu, et al., Intermetallics **134**,107200 (2021).
10. V.V. Hiep Vuong, N. N. Dinh, N. Q. Hoa, N. D. Thien, N.V. Dung, T. V. Thang, T.T. Ngoc Anh, D. T. Kim Anh , N. T. Nghia, B. T. Son, Comm. Phys. 2025, https://doi.org/10.15625/0868-3166/22683
11. https://hilltech.com/pdf/hl-fm10 cFinemetIntro.pdf
12. Hoa Q. N., Nghia T. N., Dat T. N., Thang V. T., Hiep V. V., Thien D. N., Niem T. N., Dinh N. N., Minh D. N., Cong T. B., J. Electr. Mater. **53**, 7282 (2024).
13. G. Herzer, IEEE Trans. Magn. **26**, 1397 (1990).
14. G. Herzer, Acta Mater. **61**, 718 (2013).
15. Phong H. N., Quan M. L., Oanh K.T. N., Cong T. B., Giang H. B., J. Non-Crystall. Sol. **643**, 123165 (2024).
16. Niem T. N., Giang H. B., Thao H. P., Huy D. N., Oanh T. K. N., Cong T. B., Mater. Trans. **64**, 2118 (2023).

CẢM BIẾN TỪ TRƯỜNG FLUXGATE SỬ DỤNG HỢP KIM VÔ ĐỊNH HÌNH NỀN COBALT

Trần Vĩnh Thắng[1,*], Lê Trung[1], Nguyễn Quang Hòa[1], Vương Văn Hiệp[1], Nguyễn Tiến Đạt[2], Lương Thị Minh Thúy[1]

[1]KhoaVật lý, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội, Số 334 Nguyễn Trãi, Thanh Xuân, Hà Nội
[2]Khoa Công nghệ và Kỹ thuật Tiên tiến, Trường Đại học Việt Nhật, Đại học Quốc gia Hà Nội,
Đường Lưu Hữu Phước, Từ Liêm, Hà Nội

*Email: tranvinhthang@hus.edu.vn

Tóm tắt:

Báo cáo trình bày kết quả chế tạo, khảo sát tính chất từ mềm và ứng dụng băng hợp kim $Co_{66}Fe_4Mo_{0,5}Ni_{0,5}B_{13,5}Si_{15,5}$. Băng được chế tạo bằng kỹ thuật nguội nhanh có cấu trúc vô định hình, bề rộng 3 mm, độ dày ~0,025 mm dài 3 m có độ đồng nhất cao. Kết quả khảo sát tính chất từ của băng as-cast cho thấy Bs thấp dưới 0,6 T, Hc < 10 A/m, và độ từ thẩm AC tỷ đối μ_Z ~ 10.000 ở 1 kHz. Với tính chất này, băng được thử nghiệm để dùng làm cảm biến từ trường fluxgate dạng race-track với 10 vòng băng kích thước 40×5 mm, dải đo và độ nhạy cảm biến fluxgate ban đầu đạt được tương ứng 120 µT và > 2 kVrms/T với dòng điện kích thích chỉ 10 mA tại tần số 15 kHz.

Từ khóa: Từ mềm, cảm biến fluxgate, hợp kim vô định hình, độ từ thẩm, độ nhạy, nhiễu.

GIỚI THIỆU

Cảm biến từ kế từ thông (fluxgate) là cảm biến véctơ có thể được sử dụng để đo từ trường biến đổi chậm [1]. So với các cảm biến từ khác, cảm biến từ fluxgate có những ưu điểm như độ nhạy cao, độ chính xác cao, độ phân giải cao (lên đến 0,1 nT), cấu trúc đơn giản và nhỏ gọn, dải đo rộng, ổn định với độ nhiễu thấp [2]. Hơn nữa, chúng có thể được sử dụng trong các môi trường khác nhau kể cả môi trường khắc nghiệt cũng như những ứng dụng quan trọng trong các lĩnh vực đặc thù như địa vật lý, quân sự và hàng không, ngoài không gian [3, 4].

Nguyên lý hoạt động cơ bản của cảm biến fluxgate dựa trên sự thay đổi tuần hoàn của độ từ thẩm của lõi từ mềm theo dòng điện kích thích. Với cảm biến song song, hài bậc 2 của điện áp cảm ứng thu được trên cuộn pickup tỷ lệ với từ trường ngoài cần đo. Độ nhạy của cảm biến khi đó được tính theo công thức [5, 6]:

$$S = \frac{U_{2f}}{\mu_0 H_0} = \frac{6b\omega A N_s H_{peak}^2}{\mu_0} \qquad \text{(Volt/Tesla)}$$

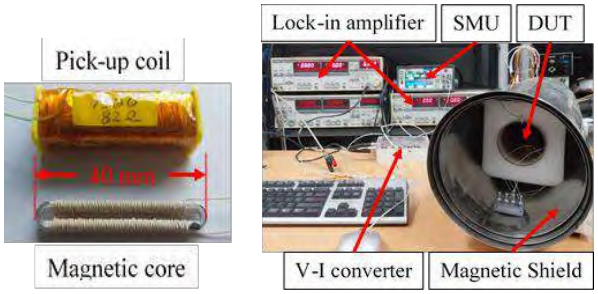
Có thể thấy rằng, có thể thay đổi các tham số như tần số ω, Ns, A, Hpeak để tăng độ nhạy. Tuy nhiên, điều đó phải đánh đổi tương ứng với kích thước, khối lượng, độ phi tuyến, năng lượng tiêu thụ và nhất là nhiễu của cảm biến khiến nó không chính xác trong vùng tần số thấp. Từ đó, mục tiêu chính của báo cáo này là nghiên cứu ứng dụng vật liệu từ mềm hợp kim vô định hình (HKVĐH) ở đây là $Co_{66}Fe_4Mo_{0,5}Ni_{0,5}B_{13,5}Si_{15,5}$ làm cảm biến từ trường fluxgate và phát triển các công cụ đánh giá đặc trưng của cảm biến, hướng tới tối ưu tính chất và phát triển ứng dụng vật liệu từ mềm trong lĩnh vực điện, điện tử.

THỰC NGHIỆM

Cảm biến trong nghiên cứu này là loại parallel fluxgate race-track với lõi từ gồm nhiều lớp băng. Vật liệu lõi là băng $Co_{66}Fe_4Mo_{0,5}Ni_{0,5}B_{13,5}Si_{15,5}$ được chế tạo bằng kỹ thuật nguội nhanh, băng có cấu trúc vô định hình, bề rộng 3 mm, độ dày ~25 µm, dài 3 m có độ dẻo và độ đồng nhất cao. Băng từ được cuộn 10 vòng quanh lõi thạch anh có dạng race-track kích thước ngoài 40×5×3 mm, chiều dài đường sức từ trung bình 84,5 mm. Cuộn dây kích thích dùng dây đồng 0,2 mm bọc mica cách điện được cuộn 100 vòng chia đều trên hai nhánh của lõi từ. Cuộn thứ cấp cuộn 20 vòng bằng dây và sẽ được tháo ra sau khi đánh giá các tính chất từ của lõi. Cuộn dây pick-up 500 vòng dây 0,1 mm bọc emay được cuộn trên khung dây chữ nhật, có tiết diện trong và chiều dài 40 mm đủ để bao được lõi từ bên trong. Cảm biến fluxgate hoàn thiện được minh họa như trên Hình 1a.

Các đặc trưng từ mềm của lõi từ như đường từ trễ BH, µ(H) được đo bằng bộ thu thập dữ liệu AI-217 của UEIDAQ (USA) cùng bộ chuyển đổi điện áp - dòng điện 10 V/A. Độ từ thẩm động μ_Z(f,H), đặc trưng độ nhạy S(V/T) và đặc trưng nhiễu đo bằng

khuếch đại lock-in SR830, kết hợp nguồn dòng SMU2450 cấp cho cuộn solenoid để tạo từ trường trong dải ±120 μT. Cuộn dây và cảm biến được đặt trong buồng chắn từ Φ200 × 600 mm gồm 3 lớp bằng permalloy dày 1 mm (Hình 1b). Bàn xoay nhôm 360° với độ phân giải 2° dùng khảo sát từ trường Trái đất. Hệ đo được thực hiện theo các tham khảo [7-9] tự động hóa bằng phần mềm thu thập dữ liệu viết bằng Labview thích ứng với các phép đo tự động tín hiệu biến đổi nhanh.



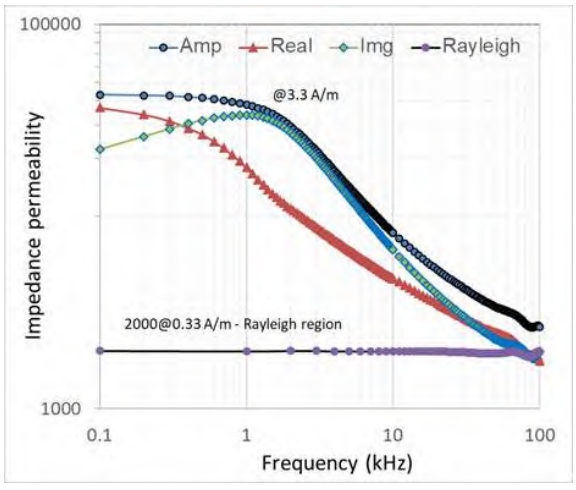
a. b.

Hình 1. Cảm biến Fluxgate và hệ thiết bị đánh giá các đặc trưng

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

A. Tính chất từ của lõi

Kết quả đo dường từ trễ BH tại tần số thấp (50 Hz) cho cảm ứng từ bão hòa Bs nhỏ hơn 0,6 T, lực kháng từ Hc ~ 4 A/m, cùng với độ từ thẩm tỷ đối cực đại μ_{max} ~ 54.000 tại H ~ 3 A/m.

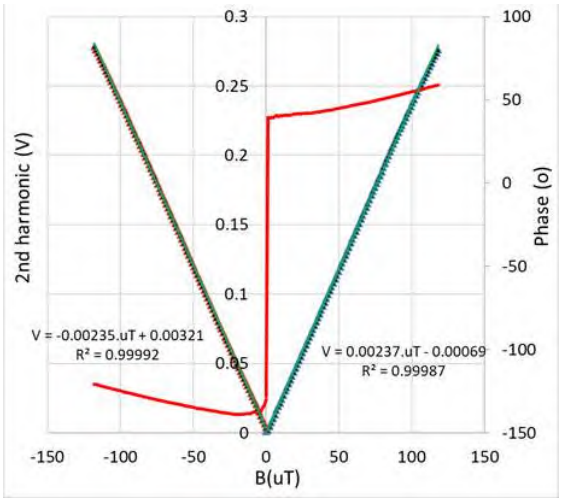


Hình 2. Độ từ thẩm động phụ thuộc tần số

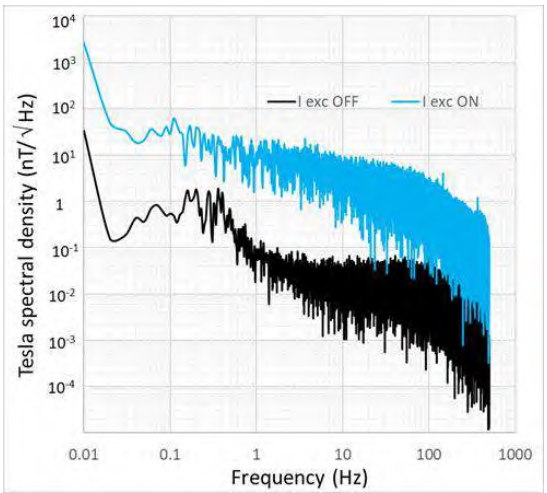
Tại tần số 1 kHz, độ từ thẩm ban đầu μ_i ~ 2.000, μ_{max} đạt 40.000, có suy giảm khá nhanh so với 54.000 @50 Hz, điều này có thể do cấu trúc băng as-cast là HKVĐH còn nhiều khuyết tật cục bộ do có nhiều thành phần cũng như ảnh hưởng mạnh của hiệu ứng từ giảo. Điều đó cũng thể hiện qua đỉnh cộng hưởng quanh 1 kHz của thành phần ảo μ'' trên Hình 2 khi đo ở H ~ 3,3 A/m khả năng do trùng với cộng hưởng từ giảo và 0,33 A/m chỉ xuất hiện đỉnh ở vùng 70 kHz có thể do cộng hưởng dao động riêng của vách domain. Những tham số này cần được nghiên cứu chi tiết hơn để hoàn thiện các tính chất từ mềm của băng.

B. Đặc trưng của cảm biến (độ nhạy và nhiễu)

Các khảo sát đáp ứng theo tần số và cường độ kích thích cho thấy đặc trưng độ nhạy thuần (chỉ gồm lõi từ và các cuộn dây, chưa tối ưu mạch điện tử như cộng hưởng, khuếch đại hay phối hợp trở kháng) cho thấy độ tuyến tính và độ nhạy tốt nhất khi cường độ dòng kích thích ở 10 mA (tương ứng với H = 16,7 A/m) và tần số ~ 15 kHz. Ở chế độ làm việc này, độ nhạy đạt được theo hai hướng từ trường trung bình ~2,4 kV/T, độ lệch (offset) 0,6 μT và hướng từ trường được phát hiện dựa vào pha của tín hiệu (Hình 3).



Hình 3. Đặc trưng độ nhạy tại Iexc = 10mA

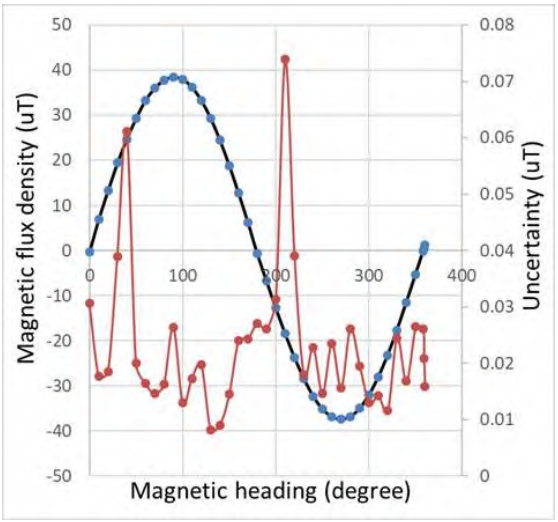


Hình 4. Nhiễu unshield vuông góc từ trường Trái đất

Hằng số thời gian của SR830 được set ở 1 ms, tương ứng với tần số cắt của tín hiệu ra 159 Hz, đây được coi là băng thông của tín hiệu. Hình 4 minh họa mật độ phổ nhiễu TSD của từ trường trong hai trường hợp dòng kích thích bằng 0 và 10 mArms. Phổ nhiễu là tổng nhiễu nền theo phương vuông góc với từ trường Trái đất và nhiễu cảm biến có giá trị tương đương < 100 pT@1 Hz, trong khi đó nhiễu ngoài khoảng 10 nT@1 Hz.

C. Đánh giá khác và ứng dụng

Đo từ trường Trái đất và so sánh với thiết bị đo từ trường thương mại cũng là thông tin đáng tin cậy để đánh giá chất lượng cảm biến. Cảm biến thử nghiệm được đo theo góc so với hướng Bắc - Nam (magnetic heading) và quan trắc theo thời gian trong phòng thí nghiệm tại 334 Nguyễn Trãi, Thanh Xuân, Hà Nội, vị trí quan sát có độ lệch từ khoảng -1,7^o (lệch Tây), từ thiên ~ 25^o. Kết quả đo thành phần từ trường ngang H phân bố theo góc so với hướng Bắc-Nam phản ánh độ tin cậy của phép đo với SD trung bình khoảng 20 nT tùy theo biến thiên của từ trường ngoài (Hình 5).

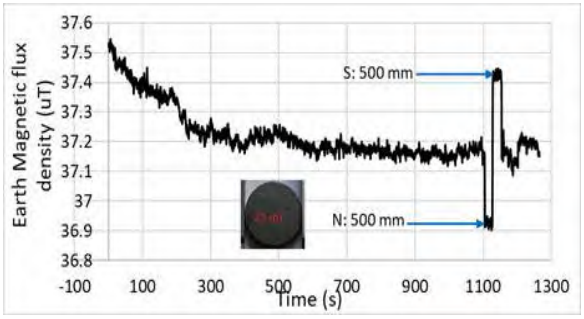


Hình 5. Từ trường Trái đất đo theo góc

So sánh với các thiết bị đo từ trường khác như SeaTRAX (PNI sensors, USA), CrowdMag App trên smartphone Samsung A23, và World Magnetic Model (WMM) [10] cũng cho các kết quả tương đồng trên Bảng 1.

Bảng 1: Kết quả so sánh

	TB (μT)	SD (μT)
Our FG	38,52	0,011
SeaTRAX	37.387	0,006
Samsung A23	37,2	0,1
WMM	41,3	-



Hình 6. Quan trắc biến thiên từ trường Trái đất và khả năng phát hiện sự thay đổi từ trường

Hình 6 là kết quả quan trắc trong thời gian khoảng 20 phút từ trường Trái đất, kết hợp khả năng phát hiện biến thiên từ trường trong khoảng 250 nT bởi sự thay đổi cực của một nam châm ferrite có cảm ứng từ tại bề mặt ~ 25 mT đặt ở khoảng cách 0,5 m so với cảm biến. Điều này đánh giá khả năng về khả năng phát hiện từ trường nhỏ cũng như sử dụng cảm biến từ trường để đo độ dịch chuyển hoặc khoảng cách.

KẾT LUẬN

Cảm biến fluxgate đã được chế tạo từ băng hkvdh nền Co as-cast với cấu hình racetrack ban đầu thu được độ nhạy thuần cao đạt 2,4 kV/T, độ tuyến tính cao (R^2 ~ 1), dải đo > ±120 μT với mức năng lượng tiêu thụ thấp (Iexc ~ 10 mA). Tuy nhiên, chất lượng băng từ đóng vai trò quan trọng đến độ nhạy, đặc biệt là noise của cảm biến. Để nâng cao chất lượng cảm biến, băng cần được cải thiện độ phẩm chất bằng các kỹ thuật khác nhau như xử lý nhiệt trong từ trường. Ngoài ra, cùng với sự chủ động từ vật liệu, chế tạo cảm biến, đến các phương pháp đánh giá đặc trưng cảm biến, tối ưu hóa mạch điện tử, cảm biến fluxgate hứa hẹn có độ nhạy cao cũng như nhiễu nền thấp phù hợp với nhiều mục tiêu ứng dụng, đặc biệt là các lĩnh vực chuyên dụng, đặc thù như địa vật lý (thăm dò tài nguyên), hàng hải (la bàn), hàng không - không gian và quân sự (phát hiện tầu ngầm, định hướng thiết bị bay và vệ tinh).

Lời cảm ơn: Công trình này được thực hiện với sự hỗ trợ về kinh phí của đề tài ĐTĐL.CN-27/23.

Tài liệu tham khảo

1. P. Ripka and M. Janosek. IEEE Sensors Journal, vol. 10, no. 6, pages 3–4, 15, 33, (2010).
2. M. Janosek, M. Butta, M. Dressler, E. Saunderson, D. Novotny, C. Fourie. IEEE Trans. Instrum. Meas., 69, 2552–2560, (2019)

3. A. Grosz, M.J. Haji-Sheikh, and S.C. Mukhopadhyay. Springer International Publishing, (2017).

4. G. Husmann and Y. Afanassiev. Books on Demand GmbH, (2010).

5. M. Janoseˇk, "Parallel Fluxgate Magnetometers", in Smart sensors, measurement and instrumentation: High sensitivity magnetome-ters, A. Grosz et al., Eds. pages 17, 20, 22, 90–91, (2017)

6. P. Ripka, Advances in fluxgate sensors. Sensors and Actuators A: Physical, 106(1-3), 8–14. (2003)

7. F. Fiorillo, Measurements of magnetic materials. Metrologia, 47, S114–S142, (2010)

8. ASTM A772/A772M-00 Standard Test Method for AC Magnetic Permeability of Materials Using Sinusoidal Current. ASTM International: West Conshohocken, PA, USA," West Conshohocken, PA, USA, (2016).

9. D. Hrakova, P. Ripka, M. Butta, Sensitivity and noise of parallel fluxgate sensor with amorphous wire cores, J. Magn. Magn. Mater. 563, 169981, (2022)

10. A. Chulliat, P. Alken, M. Nair, The US/UK world magnetic model for 2020–2025: technical report. (2020).

NGHIÊN CỨU KHẢ NĂNG HẤP THỤ SÓNG ĐIỆN TỪ VẬT LIỆU $Ni_{0,6}Zn_{0,4}Fe_2O_4$ CHẾ TẠO BẰNG PHƯƠNG PHÁP NGHIỀN CƠ NĂNG LƯỢNG CAO

Phan Tiến Danh[1], Đào Sơn Lâm[2,3], Trần Đăng Thành[2], Đào Thị Thanh Tâm[3], Bùi Xuân Khuyến[2], Bùi Sơn Tùng[1,2], Đỗ Khánh Tùng[2], Trần Quang Đạt[4], Nguyễn Thị Dung[5], Đinh Chí Linh[2,*]

[1]Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc Gia Hà Nội, Số 334 Nguyễn Trãi, Thanh Xuân, Hà Nội
[2]Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam,
Số 18 Hoàng Quốc Việt, Nghĩa Đô, Hà Nội
[3]Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, Số 18 Hoàng Quốc Việt, Nghĩa Đô, Hà Nội
[4]Trường Đại học Kỹ thuật Lê Quý Đôn, Số 236 Hoàng Quốc Việt, Nghĩa Đô, Hà Nội
[5]Trường Đại học Khoa học, Đại học Thái Nguyên, Phan Đình Phùng, Thái Nguyên

*Email: linhdinh10@gmail.com

Tóm tắt:

Vật liệu $Ni_{0,6}Zn_{0,4}Fe_2O_4$ (ký hiệu là NZFO) và có kích thước hạt trung bình cỡ 100 nm đã được chế tạo thành công bằng phương pháp nghiền bi năng lượng cao. Kết quả nhiễu xạ tia X cho thấy sự tồn tại của pha sắt từ của $Ni_{0,6}Zn_{0,4}Fe_2O_4$. Các quan sát của chúng tôi chỉ ra rằng vật liệu có tính chất sắt từ. Vật liệu thể hiện khả năng hấp thụ sóng điện từ hiệu quả từ 2-18 GHz. Với độ dày mẫu 1,5 mm, tổn thất phản xạ nhỏ nhất đạt giá trị cỡ -47 dB được quan sát gần tại 16,8 GHz, trong dải tần từ 10-12GHz, sự suy hao phản xạ đạt giá trị -28 dB, đạt tỷ lệ hấp thụ 99,84 %. Sự phù hợp trở kháng đóng vai trò quan trọng ảnh hưởng đến khả năng hấp thụ hiệu quả sóng điện từ trong toàn bộ băng tần X và Ku. Những kết quả này cho thấy khả năng ứng dụng hấp thụ băng rộng trong công nghệ tàng hình radar và cách điện điện từ.

Từ khóa: Vật liệu sắt từ, từ độ bão hòa, hấp thụ sóng, sóng điện từ.

GIỚI THIỆU

Vật liệu oxit ferrit, đặc biệt là các ferrit có cấu trúc spinel như $NiFe_2O_4$, $ZnFe_2O_4$, $CoFe_2O_4$ và $MnFe_2O_4$, đã thu hút sự chú ý lớn trong lĩnh vực hấp thụ sóng điện từ (EMW - Electromagnetic Wave) nhờ vào các đặc tính từ tính, điện môi và khả năng hấp thụ sóng vượt trội. Các vật liệu này được ứng dụng rộng rãi trong các lĩnh vực như quân sự (ngụy trang radar), viễn thông và bảo vệ môi trường điện từ. Ferrit có cấu trúc spinel với công thức chung MFe_2O_4 (M là kim loại hóa trị hai như Ni, Zn, Co, Mn) sở hữu các tính chất từ tính độc đáo, bao gồm khả năng siêu thuận từ (superparamagnetism) khi ở kích thước nano, giúp tăng cường hiệu quả hấp thụ sóng [1-4]. Trong số đó vật liệu $NiFe_2O_4$, đóng vai trò quan trọng trong lĩnh vực hấp thụ sóng điện từ nhờ các cơ chế mất mát từ tính, điện môi và tán xạ. Các nghiên cứu gần đây đã chứng minh hiệu quả vượt trội của $NiFe_2O_4$ siêu thuận từ trong việc hấp thụ vi sóng, đặc biệt trong dải tần số X, với độ hấp thụ lên đến 98,8 % khi được tối ưu hóa về cấu trúc và thành phần [2-5]. Những tiến bộ trong tổng hợp và ứng dụng vật liệu này mở ra tiềm năng lớn trong các lĩnh vực quân sự, viễn thông và y sinh. Tuy nhiên, cần tiếp tục nghiên cứu để cải thiện độ bền, giảm trọng lượng, và mở rộng dải tần số hấp thụ nhằm đáp ứng các yêu cầu thực tiễn ngày càng cao. Bên cạnh đó, nghiên cứu gần đây chỉ ra rằng kết hợp giữa Ni^{2+} và Zn^{2+} trong cấu trúc spinel giúp $Ni_{0,6}Zn_{0,4}Fe_2O_4$ có độ từ hóa bão hòa (M_s) cao hơn so với $NiFe_2O_4$ hoặc $ZnFe_2O_4$ đơn lẻ.Tính chất sắt từ, đặc biệt là độ từ hóa bão hòa (M_s) và tần số cộng hưởng từ, có thể được điều chỉnh thông qua thành phần hóa học (ví dụ, tỷ lệ Ni/Zn trong NiZn-ferrit) hoặc kích thước hạt nano [6-8]. Điều này cho phép tối ưu hóa vật liệu để hấp thụ sóng trong các dải tần số cụ thể, như C (4-8 GHz), X (8-12 GHz), hoặc Ku (12-18 GHz). $Ni_{0,6}Zn_{0,4}Fe_2O_4$ có độ bền hóa học tốt, chống lại sự ăn mòn và oxi hóa, đồng thời duy trì tính chất từ tính ở nhiệt độ cao. Điều này làm cho vật liệu phù hợp với các ứng dụng trong môi trường khắc nghiệt, như lớp phủ ngụy trang radar hoặc thiết bị vi sóng. Tỷ lệ Ni/Zn (0,6/0,4) trong $Ni_{0,6}Zn_{0,4}Fe_2O_4$ được tối ưu để cân bằng giữa tính từ tính (do Ni^{2+}) và tính điện môi (do Zn^{2+}). Điều này cho phép điều chỉnh các đặc trưng hấp thụ sóng, như tần số cộng hưởng và độ suy hao phản xạ (reflection loss - RL), để phù hợp với các dải tần số cụ thể. Tính chất sắt từ, độ từ hóa bão hòa cao, mất mát điện môi, và khả năng phân tán tốt của $Ni_{0,6}Zn_{0,4}Fe_2O_4$ là những yếu tố then chốt giúp nó trở thành vật liệu lý tưởng để

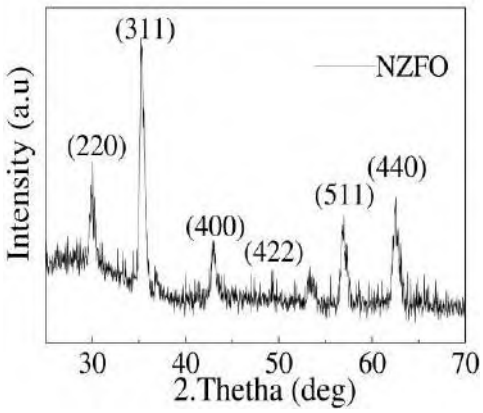
hấp thụ sóng điện từ. Sự kết hợp giữa Ni và Zn trong cấu trúc spinel cho phép tối ưu hóa các cơ chế mất mát từ tính và điện môi, mang lại hiệu suất hấp thụ cao trong dải tần số vi sóng. Trong nghiên cứu này vật liệu $Ni_{0,6}Zn_{0,4}Fe_2O_4$ được nghiên cứu chế tạo và khảo sát tính chất khả năng hấp thụ sóng trong dải tần số từ 2-18 GHz. Kết quả nghiên cứu thể hiện khả năng ứng dụng thực tiễn của vật liệu trong lĩnh vực hấp thu sóng điện từ dải tần số băng tần Ku hoặc X.

THỰC NGHIỆM

Mẫu vật liệu $Ni_{0,6}Zn_{0,4}Fe_2O_4$ được chế tạo từ các bột NiO, ZnO, Fe_2O_3, có độ tinh khiết cao (trên 99,9 %) bằng phương pháp nghiền cơ năng lượng cao kết hợp xử lý nhiệt. Các hóa chất ban đầu được tính và cân theo công thức danh định. Để nghiền nhỏ và trộn đều, hỗn hợp bột của mỗi loại hợp chất được nạp vào các bình nghiền khác nhau với tỷ lệ khối lượng bi/bột là 4/1 và tiến hành nghiền cơ năng lượng cao trong 5 giờ trên thiết bị Spex 8000D. Quá trình nghiền được thực hiện trong môi trường không khí tại nhiệt độ phòng. Sản phẩm thu được sau khi nghiền được ép thành các viên dưới áp lực 7 tấn/cm^2. Sau đó được đem nung thiêu kết trong không khí với nhiệt độ 1000 ^oC trong thời gian 5 giờ với tốc độ tăng nhiệt 5 ^oC/phút. Sản phẩm thu được nghiền cơ năng lượng cao bằng thiết bị Spex 8000D trong thời gian 30 phút. Cấu trúc pha tinh thể của các mẫu được khảo sát bằng giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) và phổ Raman, giản đồ nhiễu xạ tia X thu được trên thiết bị Equinox 5000 (Thermo Scientific, bức xạ Cu-K_α, λ = 1,5406 Å. Hình ảnh kính hiển vi điện tử quét (SEM) thông qua thiết bị Fe-SEM S4800 (Hitachi). Tính chất từ được khảo sát thông qua các phép đo trên thiết bị từ kế mẫu rung tại Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Các phép đo khảo sát đều được thực hiện tại nhiệt độ phòng. Để khảo sát khả năng hấp thụ vi sóng của mẫu, chúng tôi đã đo các thông số bằng máy vector network analyzer (VNA, PNA-X, Keysight). Trong quá trình chuẩn bị mẫu đo, bột mẫu được trộn với parafil ở tỉ lệ 40-60 % và sẽ được đưa vào khuôn và ép thành mẫu hình xuyến với các độ dày khác nhau từ 1-3 mm, đường kính trong và ngoài lần lượt là 3,04 mm và 7 mm. Sau đó, hỗn hợp mẫu sẽ được đưa vào ống dẫn sóng phát ra dải sóng từ 2-18 GHz để khảo sát trạng thái mẫu và sóng điện từ khi tương tác với nhau. Sau đó, sử dụng phương pháp Nicolson–Ross–Weir (NRW) và dựa theo một số lý thuyết để xử lý số liệu như hằng số điện môi, độ từ thẩm, hiệu suất hấp thu sóng.

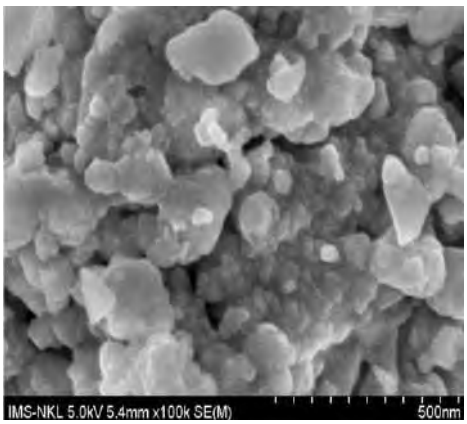
KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Giản đồ nhiễu xạ tia X của vật liệu $Ni_{0,6}Zn_{0,4}Fe_2O_4$ được trình bày trong Hình 1. Giản đồ xuất hiện các đỉnh đặc trưng của pha tinh thể cấu trúc tứ giác được kí hiệu bởi chỉ số hkl bao gồm (220); (311); (400); (422); (511); (440). Không xuất hiện các đỉnh lạ.



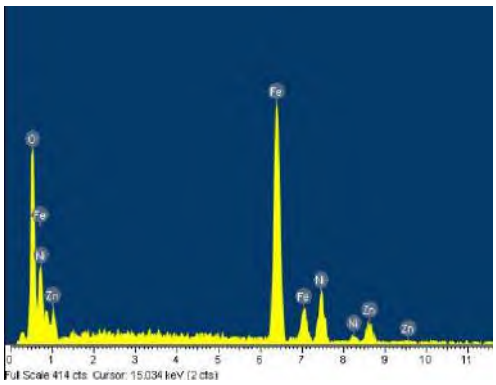
Hình 1: Giản đồ nhiễu xạ tia X của vật liệu NZFO

Hình thái, kích thước hạt và thành phần của mẫu được phân tích bằng ảnh SEM cùng phổ EDX với mẫu NZFO. Các hạt có dạng giả cầu, kích thước khoảng 100 nm và ranh giới hạt không rõ ràng. Có nhiều hạt nhỏ kết tụ lại với nhau tạo thành các cụm lớn hơn nhờ lực hút Van Der Waals. Điều này được thể hiện rõ nét ở Hình 3.



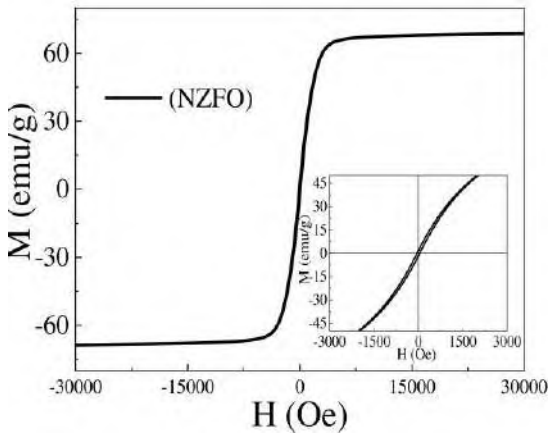
Hình 2: Ảnh SEM của vật liệu NZFO

Hình 4 là phổ EDX của hệ vật liệu NZFO. Kết quả khảo sát phổ EDX cũng chỉ ra rằng tất cả các nguyên tố Ni, Zn, Fe, O đều có mặt trên phổ EDX và không xuất hiện các đỉnh phổ của nguyên tố khác. Điều này cho thấy mẫu được chế tạo thành công, không lẫn tạp hay thành phần lạ.



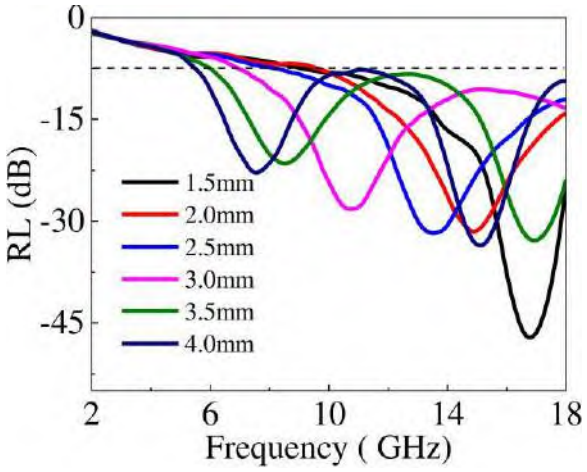
Hình 3: Phổ EDX của vật liệu NZFO

Tính chất sắt từ là yếu tố cốt lõi trong việc hấp thụ sóng điện từ, chủ yếu thông qua các cơ chế mất mát từ tính như cộng hưởng từ, từ trễ và dòng xoáy. Nhờ khả năng tương tác mạnh với từ trường, vật liệu sắt từ như ferrit spinel giúp đạt hiệu suất hấp thụ cao, điều chỉnh dải tần số linh hoạt và phù hợp cho nhiều ứng dụng từ quân sự đến dân sự. Việc tối ưu hóa tính sắt từ thông qua kích thước hạt, cấu trúc và vật liệu tổ hợp là hướng nghiên cứu quan trọng để nâng cao hiệu quả hấp thụ sóng. Trong nghiên cứu này, tính chất từ của vật liệu NZFO được khảo sát qua đường từ trễ M(H) trong Hình 4. Lực kháng từ H_c thấp đạt giá trị 53 Oe, đặc trưng cho vật liệu sắt từ mềm, từ độ bão hòa đạt M_s khá tốt đạt giá trị 68,63 emu/g, độ từ dư M_r có giá trị 1,997 emu/g.

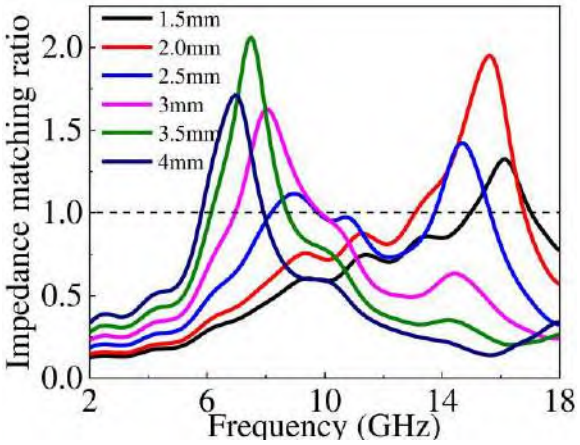


Hình 4: Đường cong từ trễ M(H) của NZFO

Khả năng hấp thu sóng điện từ được đánh giá qua hệ số suy hao phản xạ khi mẫu vật liệu NZFO tương tác với sóng điện từ với dải tần số từ 2-18 GHz. Hình 5 thể hiện sự phụ thuộc của độ suy hao phản xạ theo tần số. Có thể thấy các mẫu có hệ số suy hao phản xạ cực thấp từ -21,51 dB đạt giá trị hấp thụ trên 99,29 % cho đến -47,19 dB đạt giá trị hấp thụ 99,998 % trong khoảng hấp thu sóng cao từ 6-18 GHz.



Hình 5: Sự phụ thuộc của độ suy hao phản xạ theo tần số



Hình 6: Sự phụ thuộc trở kháng (b) theo tần số khảo sát

Trong dải tần số từ 10-12 GHz, ở độ dày 3,0mm, hệ số suy hao phản xạ đạt giá trị nhỏ nhất RL_{min} = -28,19 dB với hiệu suất hấp thụ hấp thụ tiệm cận 99,9 %. Ở dải tần số trên 12-18 GHz, mẫu vật liệu NZFO với các độ dày khác nhau đồng đều đạt giá trị suy hao phản xạ dưới -31 dB, đặc biệt, ở độ dày 1,5 mm, hệ số suy hao còn đạt tại giá trị nhỏ nhất RL_{min} = -47,18 dB. Giá trị băng thông hiệu dụng (EAB) có RL nhỏ hơn -10 dB có giá trị lớn, cụ thể: Ở các độ dày 1,5 mm; 2,0 mm; 2,5 mm và 3,0 mm, giá trị EAB đạt lần lượt là 6,2; 7,12; 8,0 và 10,16 GHz ở các tần số tương ứng là 16,8; 14,88; 13,52 và 10,72 GHz. Điều này được thể hiện cụ thể trong Bảng 1. Kết quả này có thể so sánh được với các nghiên cứu trước đây với khả năng hấp thụ của vật liệu ferrit [2, 3]. Điều này cho thấy tiềm năng ứng

dụng của vật liệu trong thực tiễn ứng với dải hấp thụ có băng thông rộng.

Khả năng hấp thụ sóng điện từ của vật liệu NZFO trong dải tần số từ 2-18 GHz có thể được giải thích thông qua độ phù hợp trở kháng. Khi giá trị hằng số điện môi tương đối cân bằng với giá trị độ từ thẩm tương đối, trở kháng Z_{in} trong môi trường vật liệu đạt giá trị tương đương với trở kháng của môi trường truyền sóng Z_0, tạo ra trạng thái lý tưởng khi sóng tới va chạm với bề mặt vật liệu không phản xạ lại mà bị hấp thu hoàn toàn sâu trong vật liệu. Hình 6 thể hiện tỷ lệ sự phù hợp trở kháng Z tương ứng với các độ dày khác nhau của mẫu vật liệu NZFO trên dải tần số từ 2-18 GHz. Ở độ dày mẫu 2,5 mm, độ phù hợp trở kháng từ 1,10 đến 0,97 đạt giá trị dao động xung quanh 1 trong dải tần số có tính ứng dụng cao như từ 8-12 GHz cho thấy khả năng khử phản xạ cực tốt gần 100 % của vật liệu NZFO với độ dày 2,5 mm. NZFO ở độ dày khác có độ phù hợp trở kháng đều không cao, giá trị tốt nhất là 0,877 của độ dày 2 mm tại mức tần số 11 GHz.

Bảng 1: Bảng thống kê cthông số (RL_{min}, tần số *f* và EAB) của vật liệu NZFO với độ dày khác nhau

Mẫu	Độ dày (mm)	RL_{min} (-dB)	f (GHz)	EAB (GHz)
NZFO	1,5	47,19	16,8	6,2
	2,0	31,55	14,88	7,12
	2,5	31,79	13,52	8,0
	3,0	28,19	10,72	10,16
	3,5	32,82	16,96	11,46
	4,0	33,56	15,12	11,2

KẾT LUẬN

Vật liệu NZFO đã được chế tạo thành công bằng phương pháp nghiền cơ năng lượng cao kết hợp với ủ nhiệt. Ứng với độ dày 2,5 mm, có hệ số suy hao phản xạ nhỏ nhất RL_{min} đạt -31,79 dB cho khả năng hấp thụ trên 99,99 % ngoài ra còn có độ phù hợp trở kháng 0,97. Ở tần số -16,8 dB, mẫu NZFO dày 1,5 mm có hệ số suy hao phản xạ đạt -47,29 dB đạt mức hấp thụ 99,998 %. Giá trị băng thông hiệu dụng (EAB) có RL nhỏ hơn -10 dB có giá trị lớn, cụ thể: Ở các độ dày 1,5 mm; 2,0 mm; 2,5 mm và 3,0 mm, giá trị EAB đạt lần lượt là 6,2; 7,12; 8,0 và 10,16 GHz ở các tần số tương ứng là 16,8; 14,88; 13,52 và 10,72 GHz. Điều này cho thấy tiềm năng ứng dụng của vật liệu NZFO trong ứng dụng hấp thu sóng điện từ.

Lời cảm ơn: Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển khoa học và công nghệ Quốc gia (NAFOSTED) trong đề tài mã số 103.02-2021.145.

Tài liệu tham khảo

1. Ponpandian N, Balaya P and Narayanasamy A, J. Phys. Condens. Matter, 14, 3221, (2002).
2. Yuanyuan M, Yuanhao Jiang, Chunyu Wang, Sib Kang, Guoqin Chen, Bo Zhong, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 565, 170281, (2023).
3. Yun, Z., Zheng, G., Dong, H. et al, J Mater Sci: Mater Electron 35, 936, (2024).
4. G. Liang, F. Han, X. Ye, X. Meng, Mater. Sci. Eng. B 289, 11, 6224 (2023).
5. B. Bateer, J. Zhang, H. Zhang, X. Zhang, C. Wang, H. Qi, J. Electron. Mater. 47, 292–298 (2018).
6. H. Liu, M. Zhang, Y. Ye, J. Yi, Y. Zhang, Q. Liu, J. Alloys Compd. 892, 162126, (2022).
7. Weimo Z, Lei W, Rui Z, Jiawen R, Guanzhong L and Yanqin W, Nanoscale, 3 2862–4 (2011).
8. Mandal D, Gorai A and Mandal K, J. Magn. Magn. Mater. 485, 43–8, (2019).

RESEARCH TREND ON THE ENHANCEMENT OF FERROMAGNETIC PROPERTIES IN LEAD-FREE FERROELECTRIC $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$ MATERIALS

Ngo Huyen Ngan[1], Nguyen Huu Lam[2], Han Ngoc Anh[1], Dang Duc Dung[1,*]

[1]Multifunctional Ferroics Materials Lab, Faculty of Engineering Physics,
Ha Noi University of Science and Technology, No. 1 Dai Co Viet road, Ha Noi, Viet Nam
[2]Department of Physics, University of Ulsan, Ulsan 44610, Republic of Korea

*Email: dung.dangduc@hust.edu.vn

Abstract:

Lead-free ferroelectric materials based on $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$ have attracted significant research interest as promising alternatives to conventional lead-based ferroelectrics such as $Pb(Zr,Ti)O_3$, due to growing concerns regarding environmental pollution and human health risks associated with lead. Recent studies have revealed that $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$ materials exhibit room-temperature ferromagnetic behavior, which has been attributed to the presence of crystal defects such as sodium or titanium vacancies. However, the observed magnetization of $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$ remains relatively low (on the order of memu/g) at room temperature, posing a substantial challenge for broadening their practical applications. This report focuses on presenting recent research directions aimed at enhancing the ferromagnetic properties of lead-free ferroelectric $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$ materials via doping and/or solid solution transition metals cations in chemical elements compounds. We hope that this overview will provide fundamental insights into the integration of ferromagnetic functionality into lead-free ferroelectric systems, thereby contributing to the development of next-generation smart electronic devices.

Keywords: $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$, lead-free ferroelectric, ferromagnetism.

INTRODUCTION

Ferroelectricity was first reported in Rochelle salt by Valasek in 1920, and ferroelectric oxides have since been widely applied in FeRAM, sensors, actuators, and biomedical devices [1]. The most extensively used $Pb(Zr,Ti)O_3$ (PZT) contains high levels of toxic lead, prompting intensive research into lead-free alternatives. Among them, $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$ (BNT) is considered a promising candidate due to its strong ferroelectric, dielectric, and piezoelectric responses, particularly when chemically modified [1]. In parallel, the search for multiferroics-materials combining ferroelectricity and ferromagnetism-has gained momentum, as they enable mutual control of polarization and magnetization [2]. Since intrinsic multiferroics are rare, strategies such as doping, defect engineering, and solid-solution design have been explored [3]. Notably, transition metal doping in BNT has been shown to enhance magnetic performance, while defect-mediated mechanisms also contribute to weak room-temperature ferromagnetism [4-6]. Recent work further demonstrates that co-doping and solid solutions with perovskite or ilmenite-type oxides can significantly improve magnetic moments [7-33].

This work reviews advances in magnetic moment enhancement in BNT through transition metal doping and co-doping, and compares synthesis methods, with emphasis on understanding the origin of magnetic behavior.

EXPERIMENTAL

Pure BNT and transition metal (*Tr*)-doped BNT ceramics (*Tr* = Fe, Co, Ni, Mn, Cr) were synthesized via a wet-chemical route (Fig. 1) [7-10]. $Bi(NO_3)_3.5H_2O$, $NaNO_3$, and titanium isopropoxide ($C_{12}H_{28}O_4Ti$) were used as Bi, Na, and Ti sources, respectively. Dopant precursors included $Fe(NO_3)_3.9H_2O$, $Co(NO_3)_2.6H_2O$, $Ni(NO_3)_2.6H_2O$, $Mn(NO_3)_2$ aqueous 50 % solution, and $Cr(NO_3)_3.9H_2O$. Acetic acid, acetylacetone, and deionized water (DI-H_2O) served as solvents and chelating agents.

A buffer solution was first prepared by dissolving CH_3COOH in DI-H_2O. $Bi(NO_3)_3.5H_2O$ was added under stirring until a transparent solution was obtained, followed by $NaNO_3$. Acetylacetone was then introduced, and titanium isopropoxide was added dropwise to avoid precipitation, yielding a stable sol. For pure BNT, the sol was stirred for 3-4 h, dried at 90-100 °C to form gels, ground, and

calcined at 800-900 °C for 3-5 h to obtain crystalline powders.

For single *Tr* doping, the respective metal nitrates were directly dissolved into the above sol before gelation. The sols were stirred for 4-5 h, dried, and thermally treated under the same conditions as pure BNT. Ilmenite-type *Tr*TiO_3 and $Bi(Ti_{0.5}Tr_{0.5})O_3$ solid solutions were obtained similarly, with precursor ratios adjusted to achieve the target stoichiometry (Fig. 1) [15-18].

Figure 1: Wet-chemical processing used to fabricate the pure BNT and single *Tr* metal doped BNT materials [7, 11-14]

For *AeTr*$O_{3-\delta}$ (*Ae* = Mg, Ca, Sr, Ba) modified BNT, the synthesis followed a similar wet-chemical procedure but required an additional step due to the use of alkaline-earth salts (Fig. 2).

Figure 2: Wet-chemical processing route for fabricating pure BNT and *AeTr*$O_{3-\delta}$ modified BNT solid-solution materials [7, 15–18]

In this case, Ba and Ca were introduced as carbonates ($BaCO_3$, $CaCO_3$), while Sr and Mg were used as nitrates ($Sr(NO_3)_2$, $Mg(NO_3)_2.6H_2O$). The carbonates were first dissolved in CH_3COOH/DI-H_2O until CO_2 release was complete, producing a clear solution distinct from the direct dissolution step in the pure or *Tr*-doped BNT routes. Afterward, $Bi(NO_3)_3.5H_2O$ and $NaNO_3$ were sequentially added, followed by acetylacetone and the Ti precursor. Finally, transition metal nitrates and alkaline-earth sources were introduced to achieve the target composition. The sols were stirred, dried at 90-100 °C, and calcined at 850-950 °C for 3-5 h to obtain crystalline $AeTrO_{3-\delta}$ modified BNT. All calcined powders were finely ground prior to characterization. To compensate for sodium loss during drying and high-temperature treatment, 30–50 mol% excess $NaNO_3$ was added [34, 35]. The formation of single-phase BNT was found to depend strongly on both calcination parameters (temperature and dwell time) and the precise amount of sodium excess [34, 35].

RESULTS AND DISCUSSION

The crystal structure of pure and *Tr*-doped BNT was examined by X-ray diffraction (XRD). Pure BNT exhibited a single-phase perovskite structure with rhombohedral symmetry, consistent with optimized sintering conditions and sodium compensation [34, 35]. No secondary phases were detected for Fe-, Co-, Ni-, Mn-, or Cr-doped BNT at doping levels below 9 mol.% [5, 11-14]. As an example, Fig. 3 shows the XRD patterns of Mn-doped BNT with 0.5–9 mol.% Mn, where the (003)/(201) satellite peaks confirm retention of the single-phase structure.

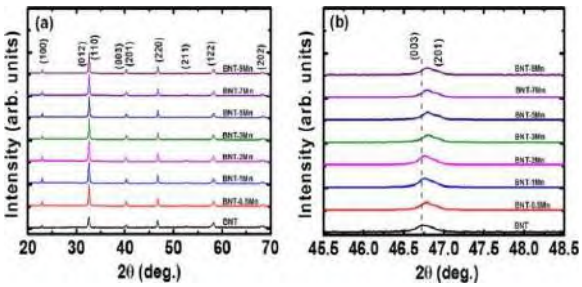


Figure 3: (a) XRD patterns of pure and Mn-doped BNT at various doping concentrations; (b) magnified view of the 2θ range (45.5–48.5°) showing the (003)/(201) peak doublet [10]

Closer inspection revealed systematic distortion of the (003)/(201) peaks with Mn incorporation, indicating lattice modification. This distortion can be attributed to the ionic radius mismatch between Mn and Ti, together with the influence of oxygen vacancies. In six-fold coordination, Mn^{2+} (0.83 Å) and Mn^{3+} (0.645 Å) are larger than Ti^{4+} (0.605 Å), leading to lattice expansion, whereas Mn^{4+} (0.53 Å) is smaller, causing lattice contraction [36]. These results suggest that the Mn valence state plays a key role in determining the structural response of BNT.

The influence of the complex valence and spin states of transition metal dopants on the BNT lattice was evident across all compositions. A key factor

governing the lattice parameters is the formation of oxygen vacancies, which originate from valence mismatch between dopants (e.g., Mn^{2+}/Mn^{3+}) and Ti^{4+}. Randomly distributed oxygen vacancies induce lattice contraction, since their effective radius (1.31 Å) is smaller than that of O^{2-} (1.40 Å) [37]. Moreover, interactions between Ti^{4+} and nearby vacancies may reduce Ti^{4+} to Ti^{3+} or trigger charge-compensation mechanisms involving highly charged dopants [38]. In solid solutions such as $TrTiO_3$ and $Bi(Ti_{0.5}Tr_{0.5})O_3$, dopants can occupy both the (Bi,Na) and Ti sites, leading to distinct XRD variations and modified physical properties. For instance, Co^{2+} substitution may occur at Ti^{4+} sites and possibly at Bi^{3+}/Na^{+} sites, thereby generating oxygen and sodium vacancies [14]. Similar defect formation was also observed in co-doped systems with alkaline-earth metals (Ae^{2+} = Mg^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2+}, Ba^{2+}) incorporated together with transition metals (Fe, Co, Ni, Mn) [19-33]. The associated peak broadening and distortions in XRD patterns thus provide strong evidence for random distribution of impurity cations and defect complexes within the BNT lattice.

Both experimental and theoretical studies confirm that pure BNT exhibits weak ferromagnetism arising from intrinsic defects and/or surface states. The strong diamagnetism of Ti^{4+} ($3d^0$) largely dominates the magnetic response, yielding an anti-*S*-shaped M–H curve at room temperature [7-10].

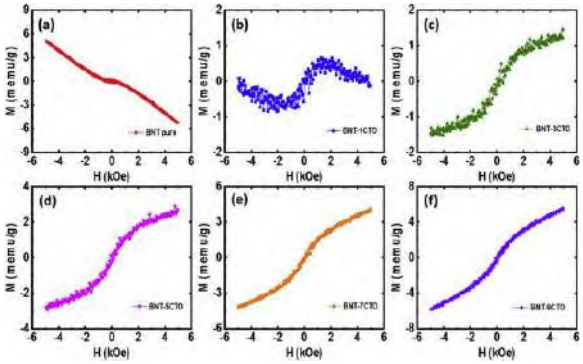


Figure 4: (a) M-H loops of pure BNT materials, and $CoTiO_3$-modified BNT materials with (b) 1 mol.%; (c) 3 mol.%, (d) 5 mol.%; (e) 7 mol.% and (f) 9 mol.% as solid solution [14].

Doping with transition metals (Fe, Co, Ni, Mn) markedly enhances the magnetic moment, as the M–H curves evolve from weak ferromagnetic to genuine ferromagnetic behavior with unsaturated magnetization under applied fields (Figure 4a). This enhancement is well described by the *F*-center exchange mechanism, where coupling between dopant ions occurs via oxygen vacancies (e.g., Fe^{3+}–□–Fe^{3+}) [7-10]. The substitution site plays a decisive role: in $CoTiO_3$-modified BNT, Co ions at Na sites yield much stronger magnetization than those at Ti sites, whereas substitution at Bi sites contributes negligibly [8,14]. At higher dopant levels (>3-5 mol%), the magnetization remains unsaturated (Figure 4b-f), reflecting random distribution of isolated cations that promote a paramagnetic response. Interactions between magnetic polarons may further induce antiferromagnetic-like coupling, since indirect superexchange via oxygen typically favors antiparallel alignment. Note that the antiferromagnetic-like behavior originates from superexchange interactions between ferromagnetic pairs, such as Fe^{3+}–O^{2-}–Fe^{3+} versus Fe^{3+}–O^{2-}–Fe^{3+}. A schematic of these competing interactions is shown in Figure 5.

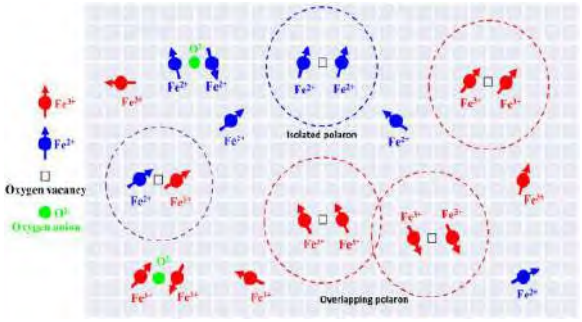


Figure 5. Schematic illustration of possible interactions among randomly distributed Fe cations in the lattice, leading to the complex magnetic behavior of $AlFeO_3$-modified BNT [39].

A notable exception is Cr-doped BNT, where only weak ferromagnetism was observed [5]. This is attributed to enhanced defect chemistry involving Ti^{3+}, arising from reduction of Ti^{4+} to Ti^{3+} due to oxygen vacancies created by $Cr^{3+}\rightarrow Ti^{4+}$ substitution.

CONCLUSION

This work summarized the application of wet-chemical routes for fabricating BNT-based materials and highlighted the role of transition metal doping in enhancing ferromagnetism beyond that arising from intrinsic or surface defects. The observed magnetic behavior was mainly governed by dopant–oxygen vacancy interactions, while contributions from magnetic polarons, isolated cations, and competing antiferromagnetic responses were also evident. The magnetic moment strongly depended on dopant concentration and was further influenced by alkaline-earth substitution and stoichiometric deviations in solid solutions such as $TrTiO_3$ or $Bi(Ti_{0.5}Tr_{0.5})O_3$-modified BNT. These insights provide a deeper understanding of the complex magnetic mechanisms in lead-free ferroelectrics and may guide the design of multifunctional BNT-based materials.

Acknowledgement

This work was supported by The Ministry of Education and Training, Viet Nam, under project number B2024.BKA.25.

References

1. N. D. Quan et al., Advances in Materials Science and Engineering, 2014, 365391 (2014).
2. M. M. Vopson, Critical reviews in solid state and materials sciences, 40, 223-250 (2015).
3. N. A. Hill, The Journal of Physical Chemistry B, 104, 6694-6709 (2000).
4. N. T. Hung et al., Scientific Reports 10, 6189 (2020).
5. L. T. H. Thanh et al., Journal of Electronic Materials, 46, 3367-3372 (2017).
6. Y. Zhang et al., Computational and Theoretical Chemistry, 967, 284-288 (2011).
7. D. D. Dung et al., Journal of Superconductivity and Novel Magnetism 32, 3011-3018 (2019).
8. D. D. Dung et al., Journal of Science: Advanced Materials and Devices, 4, 584-590 (2019).
9. D. D. Dung et al., Journal of Superconductivity and Novel Magnetism 33, 911-920 (2020).
10. L. T. H. Thanh et al., Materials Letters 186, 239-242 (2017).
11. M. M. Hue et al., Applied Physics A 124, 588 (2018).
12. D. D. Dung et al., Journal of Electroceramics, 44, 129-135 (2020).
13. M. M. Hue et al., Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 471, 164-168 (2019).
14. D. D. Dung et al., Vacuum 179, 109551 (2020).
15. L. T. K. Phuong et al., Materials Research Express 6, 106112 (2019).
16. D. D. Dung et al., Applied Physics A, 126, 533 (2020).
17. D. D. Dung et al., Vacuum 183, 109815 (2021).
18. D. D. Dung et al., Vacuum 177, 109306 (2020).
19. D. D. Dung, N. T. Hung, D. Odkhuu, Materials Science and Engineering: B, 263, 114902 (2021).
20. D. D. Dung, N. T Hung, Journal of Electronic Materials, 49, 5317-5325 (2020).
21. D. D. Dung et al., Journal of Electronic Materials, 51, 1905-1921 (2022).
22. D. D. Dung et al., Scientific Reports, 11, 8908 (2021).
23. D. D. Dung, N. T. Hung, D. Odkhuu, Applied Physics A 125, 465 (2019).
24. D. D. Dung, N. T. Hung, Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 21, 2604-2612 (2021).
25. D. D. Dung et al., Applied Physics A, 128, 168 (2022).
26. N. T. Hung et al., Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 451, 183-186 (2018).
27. D. D. Dung, N. T. Hung, Journal of Superconductivity and Novel Magnetism, 33, 1249-1256 (2020).
28. D. D. Dung, N. T. Hung, D. Odkhuu, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 482, 31-37 (2019).
29. D. D. Dung et al., Applied Physics A128, 129 (2022).
30. D. D. Dung, N. T. Hung, D. Odkhuu, Scientific Reports 9, 18186 (2019).
31. D. D. Dung et al., Journal of Electronic Materials, 51, 2716-2731 (2022).
32. N. T. Hung et al., Physica B: Condensed Matter 531, 75-78 (2018).
33. D. D. Dung, N. T. Hung, Applied Physics A 126, 240 (2020).
34. L. T. H. Thanh et al., Journal of Science and Technology, 54, 104-111 (2016).
35. L. T. H. Thanh et al., Communications in Physics, 26, 51-57 (2016).
36. R. D. Shannon, Acta Crystallographica A 32, 751-767 (1976).
37. C. Chatzichristodoulou et al., Journal of Electroceramics, 34, 100–107 (2015).
38. J. Shah, R. K. Kotnala, Journal of Materials Chemistry A 1, 8601-8608 (2013).
39. N. H. Lam, D. D. Dung, Solid State Comunications, 403, 115989 (2025).

FABRICATION OF FERROMAGNETIC MnBi POWDER BY BALL MILLING METHOD

Anh Vuong Kha[1,2,3], Tang Nguyen Van[4], Vuong Nguyen Van[1], Doa Nguyen Van[5], Truong Nguyen Xuan[1,2,*]

[1]Institute of Materials Science, Vietnam Academy of Science and Technology, 18 Hoang Quoc Viet, Nghia Do, Ha Noi
[2]Graduate University of Sciences and Technology, Vietnam Academy of Science and Technology, 18 Hoang Quoc Viet Road, Cau Giay district, Ha Noi
[3]Faculty of pedagogy, Ha Noi Metropolitan University, Nghia Do, Ha Noi
[4]University of Science and Technology of Ha Noi, Vietnam Academy of Science and Technology, 18 Hoang Quoc Viet, Nghia Do, Ha Noi
[5]Bac Giang Specialized High School, Hoang Van Thu Road, Bac Giang District, Bac Ninh

*Email: truongnx@ims.vast.vn

Abstract:

The low-temperature phase (LTP) of MnBi is a promising rare-earth-free permanent magnet material due to its high magnetocrystalline anisotropy and positive temperature coefficient of coercivity. In this work, $Mn_{55}Bi_{45}$ alloys were synthesized by arc melting followed by direct annealing or ball milling at 200 rpm and 300 rpm with subsequent annealing at 300 °C. X-ray diffraction analysis showed that direct annealing produced the highest fraction of LTP-MnBi (71 wt%), while ball-milled samples contained lower amounts (41 wt% and 50 wt%). Magnetic measurements revealed that magnetization scales with the LTP-MnBi content, with the annealed-only sample achieving the highest value of 34 emu/g. Coercivity increased with crystallite size, consistent with single-domain behavior and defect pinning introduced by milling. These results demonstrate that while ball milling improves coercivity and microstructural homogeneity, it suppresses LTP-MnBi formation compared to direct annealing. The study highlights processing–property relationships in MnBi alloys and provides guidance for optimizing their performance as rare-earth-free permanent magnets.

Keywords: LTP-MnBi, $Mn_{55}Bi_{45}$ alloys, magnetic materials, ball milling.

INTRODUCTION

Low-temperature phase (LTP) MnBi has emerged as a promising rare earth free magnetic material. While the saturation magnetization (Ms) can reach a not so high values 75.5 emu.g^{-1}, its maximum energy product of LTP MnBi can reach 20 MGOe [1]. This is thanks to the fact that LTP-MnBi possesses large magnetocrystalline anisotropy around 1.6 MJ/m3 at 300K and increases up to 2.2 MJ/m3 above 400 K [2].

The LTP MnBi is formed by a peritectic reaction between Bi liquid and high temperature phase MnBi, which is paramagnetic, at 355 °C upon solidification [3]. Effort to synthesize LTP-MnBi has been done by different methods, including arc melting, melt spinning, hot compaction, mechanical alloying [4-8]. Among these methods, arc melting and melt spinning methods are reported to be the most successful techniques up to now. The characteristic of as melted MnBi powder is a mixture of Mn embedded in Bi matrix with LTP-Mn in between as a consequences of peritectic reaction [9]. Therefore, in order to increase the amount of LTP-MnBi a prolonged heat treatment is required, since the temperature of heat treatment should be below 355 °C, at which the diffusion rate of both Mn and Bi is moderate [9]. In addition, ball milling process is often employed for it can encourage both homogeneity and contact between MnBi by reducing the powder practical sizes. At the same time, ball milling can also enhance the materials' coercivity with a scarify in its magnetization [10]. A heat treatment carried out after the milling process can help to recover some degree of the magnetization as mentioned in [10].

In this paper, we investigate the synthesis of LTP MnBi with a nominal composition of $Mn_{55}Bi_{45}$ using the arc melting method followed by planetary ball milling at different rotational speeds. The effects of milling speed on the microstructure and magnetic properties of the MnBi alloy were examined, with the aim of identifying processing conditions that lead to improved performance of the LTP MnBi phase.

This work contributes to the growing body of research on LTP-MnBi alloys and offers insights into processing strategies that can enhance the magnetic properties of LTP MnBi, making it a viable alternative to rare-earth magnets in future technological applications.

EXPERIMENTAL

The nominal composition of $Mn_{55}Bi_{45}$ alloys was prepared by arc melting elemental manganese (99.90 wt%) and bismuth (99.90 wt%) powders in a high-purity argon atmosphere. The mixture was melted three times to ensure homogeneity of the alloy. The as-melted MnBi alloy was then either annealed at 300 ^{o}C for 24 hours or used for further milling with a followed heat treatment. For the latter, as-melted MnBi alloy was crushed into powder and loaded into two vials of a planetary milling machine (Fritsch Pulverisette 7 premium line) inside a glovebox under an argon environment to avoid oxidation during milling process. Tungsten carbide balls (4 mm) were chosen with a ball-to-powder weight ratio of 20:1 at different milling rates of 200 rpm, 300 rpm. The as-milled powder was then compressed into a pellet and sealed in a quartz tube under a vacuum of 10^{-2} Torr. Heat treatment of the as-milled powder was carried out at 300 °C for 24 hours.

The crystal structures of the powder at different stages were identified using X-ray diffraction (XRD) with Cu-Kα radiation. The magnetic properties of the as-melted and heat-treated samples were measured using a vibrating sample magnetometer (VSM) under a maximum external magnetic field of 10 kOe.

RESULTS AND DISCUSSION

Fig. 1 shows the XRD diagrams measured for $Mn_{55}Bi_{45}$ after arc melting (Fig.1a), heat treatment at 300 ^{o}C for 24 hours directly after arc melting of $Mn_{55}Bi_{45}$ (Fig.1b), milling of as melted $Mn_{55}Bi_{45}$ at 200 rpm and then heat treated at 300 ^{o}C for 24 hours (Fig.1c), and milling of as melted $Mn_{55}Bi_{45}$ at 300 rpm and then heat treated at 300 ^{o}C for 24 hours (Fig. 1d). It can be seen that phases of pure Bi, pure Mn and LTP-MnBi exists at all samples. When heat treat of as melted $Mn_{55}Bi_{45}$ (Fig. 1b), there is an enhancement of LTP-MnBi phase accompanied by a reduction in Bi peaks compared to as melted $Mn_{55}Bi_{45}$ (Fig. 1a). It indicates that annealing at 300 ^{o}C for 24 hours promote the diffusion process of Mn and Bi to form LTP-MnBi as observed in other works [9]. Rietveld refinement of the xrd patterns showed that the percentage of LTP-MnBi increases from 38 wt% in as melted $Mn_{55}Bi_{45}$ (Fig. 1a) to 71 wt% in $Mn_{55}Bi_{45}$ annealed at 300 ^{o}C for 24 h after arc melting (Fig. 1b). Enhancement in LTP-MnBi was also observed in ball milled samples at both rotation speed 200 rpm and 300 rpm accompanied with the same heat treatment process (300 ^{o}C for 24 hours). Interestingly, amount of LTP-MnBi in $Mn_{55}Bi_{45}$_milled 300 rpm + annealed (Fig. 1d) (50 wt% of LTP-MnBi) is higher than in $Mn_{55}Bi_{45}$_milled 200 rpm + annealed Fig. 1c) (41 wt% of LTP-MnBi). It implies that low mechanical energy is not favorable for formation of LTP-MnBi in as melted MnBi alloys. A further investigation with higher rotational speed of milling is needed to examine an optimal speed for LTP-MnBi formation. However, as mentioned, amount of LTP-MnBi of both milled samples are lower than sample annealed directly after arc melting without ball milling. It indicates that milling process does not promote enhancement of LTP-MnBi percentage. In addition, there is still a higher amount of Bi in milled samples than one with heat treatment only.

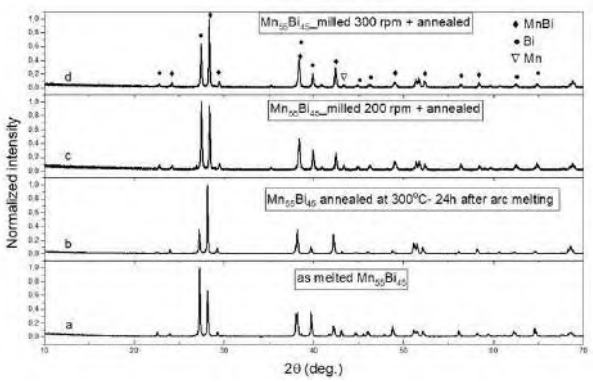


Figure 1: XRD diagrams of $Mn_{55}Bi_{45}$ at different stages

Magnetic properties of $Mn_{55}Bi_{45}$ after XRD measurements are investigated and plotted in Fig.2. All fours samples exhibit hysteresis loops originated from ferromagnetic characteristics of LTP-MnBi. It is noted that the magnetization of all samples is not saturated under 10 kOe of external field. The values of magnetization and coercivity (H_c) of the four samples were extracted from the loops. It is seen that the magnetization values of samples are proportional to the percentage of LTP-MnBi exist in each sample as

depicted in Fig.3. In detail, $Mn_{55}Bi_{45}$ annealed at 300 ^{o}C directly after arc melting has the highest values of 34 emu/g. This value is still lower than nominal $Mn_{55}Bi_{45}$ that reported in [10], which is equal to 47.8 emu/g, this is understandable since the sample was applied at a lower external field, 23 kOe in [10], and possesses smaller weight percentage of LTP-Mn, 71 wt% in this work compared to 85.9 wt% in [10].

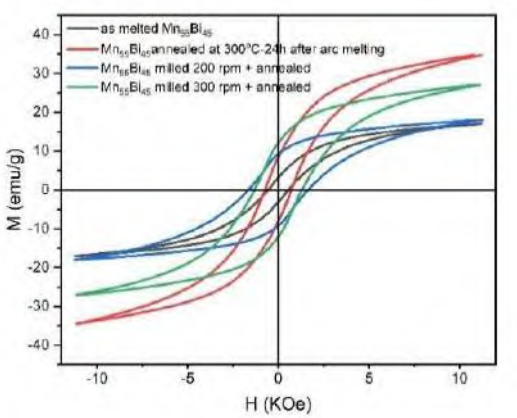


Figure 2: Magnetic hysteresis of $Mn_{55}Bi_{45}$ at different stages

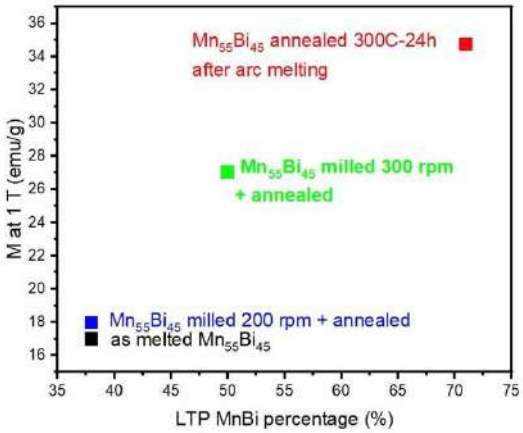


Figure 3: Relationship between magnetization and weight percentage of LTP-MnBi in $Mn_{55}Bi_{45}$ at different stages

Figure 4 depicts the values of H_c with crystallite size that was calculated from Rietveld refinement of the XRD patterns. It demonstrates that H_c increases with the crystallite sizes. As the crystallite size of the four samples lies in the range from 360 nm to 540 nm, it is in the region of single magnetic domain, which is close to 500 nm [11]. Therefore, the increase in H_c should not be governed by multidomain behavior, in which H_c should decreases with increasing in crystallite size. The increase in H_c may be attributed to single domain behavior and pinning effect caused by defects that are characteristic in milled samples.

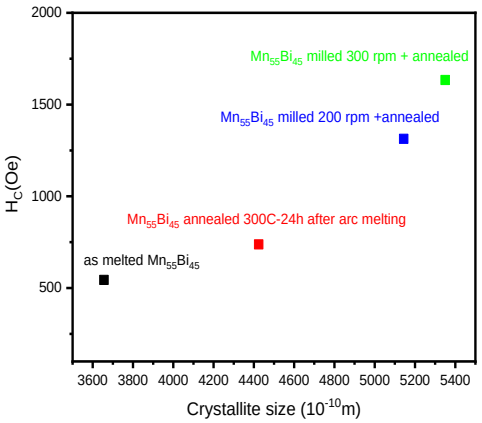


Figure 4: Variation of coercivity of $Mn_{55}Bi_{45}$ versus crystallite size calculated from Rietveld refinement at different stages

CONCLUSION

In this work, $Mn_{55}Bi_{45}$ alloys were successfully synthesized by arc melting followed by different processing routes, including heat treatment and ball milling combined with annealing. Structural analysis confirmed the coexistence of Mn, Bi, and LTP-MnBi phases in all samples, with the fraction of LTP-MnBi strongly dependent on the processing method. Direct annealing of the as-melted alloy at 300 °C for 24 hours yielded the highest LTP-MnBi content (71 wt%), while ball milling at 200 rpm and 300 rpm followed by annealing resulted in lower fractions of LTP-MnBi (41 wt% and 50 wt%, respectively). These findings indicate that ball milling does not promote the enhancement of LTP-MnBi phase formation compared to direct annealing.

Magnetic measurements revealed that the magnetization of the samples correlates with the amount of LTP-MnBi present, with the annealed-only sample showing the highest magnetization of 34 emu/g. The H_c was observed to increase with crystallite size, which is consistent with single-domain magnetic behavior and the influence of defect-induced pinning in milled samples.

Overall, while ball milling improves homogeneity and coercivity, it reduces the formation of the

LTP-MnBi phase compared to direct annealing. These results suggest that optimizing the balance between annealing conditions and milling parameters will be crucial for enhancing the performance of MnBi-based alloys as potential candidates for rare-earth-free permanent magnets.

Acknowledgement: The authors gratefully acknowledge the financial support from Hanoi Metropolitian University under project NCKH/2025.

References

1. B.A. Jensen, W. Tang, X. Liu, A.I. Nolte, G. Ouyang, K.W. Dennis, J. Cui, Acta Materialia, 181 595-602, (2019).
2. J. Cui, M. Kramer, L. Zhou, F. Liu, A. Gabay, G. Hadjipanayis, B. Balasubramanian, D. Sellmyer, Acta Materialia, 158, 118-137 (2018).
3. S. Song, Y. He , Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 628, 173187 (2025).
4. V.V. Nguyen, N. Poudyal, X. Liu, J.P. Liu, K. Sun, M.J. Kramer, J. Cui, IEEE Transactions on Magnetics, 50, 1-6 (2014).
5. N.V. Rama Rao, A.M. Gabay, W.F. Li, G.C. Hadjipanayis, Journal of Physics D: Applied Physics, 46, 265001 (2013).
6. X. Guo, A. Zaluska, Z. Altounian, J.O. Ström-Olsen, Journal of Materials Research, 5, 2646-2651(1990).
7. A.K. Vuong, T.X. Nguyen, L. Wei, H. Van Pham, N.H. Nguyen, N.H. Pham, Q. Van Nguyen, O.K.T. Vuong, K.H. Vu, X. Zhen, Y. Yang, V. Van Nguyen, Applied Physics A, 130, 630 (2024).
8. N.M. Lam, T.M. Thi, P.T. Thanh, N.H. Yen, N.H. Dan, MATERIALS TRANSACTIONS, 56, 1394-1398 (2015).
9. V.V. Nguyen, T.X. Nguyen, Physica B: Condensed Matter, 532, 103-107 (2018).
10. W. Xie, E. Polikarpov, J.-P. Choi, M.E. Bowden, K. Sun, J. Cui, Journal of Alloys and Compounds, 680, 1-5 (2016).
11. C. Bae, G. Lee, M.K. Kang, H. Lee, J. Kim, IEEE Transactions on Magnetics, 58, 1-4 (2022).

LIGHTWEIGHT AND EFFICIENT MICROWAVE ABSORBER FROM MACADAMIA NUTSHELL-DERIVED CARBON

Tran Quang Dat*, Nguyen Nguyen Long, Ngo Ngoc Huynh, Tran Van Minh, Nguyen Van Hoang, Nguyen Van Tuan, Le Dinh Vi, Nguyen Tran Ha, Nguyen Vu Tung, Pham Van Thin

Le Quy Don Technical University, Hanoi

*Email: dattq@lqdtu.edu.vn

Abstract

This study investigates the synthesis and microwave absorption characteristics of porous carbon derived from macadamia nutshells via chemical activation and high-temperature pyrolysis. The biomass was first activated using potassium hydroxide (KOH), then carbonized under an inert atmosphere to produce a lightweight carbon material with a hierarchical porous structure. Morphological analysis using scanning electron microscopy (SEM) revealed a 3D network with interconnected micro- and mesopores. BET surface area analysis confirmed the high porosity and surface area, which enhance interfacial polarization and dielectric loss. X-ray diffraction (XRD) and Raman spectroscopy indicated an amorphous carbon structure with a high defect density, while energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX) confirmed uniform elemental distribution and effective chemical activation. The macadamia nutshell-derived carbon was incorporated into a paraffin matrix for electromagnetic characterization. The electromagnetic properties of the macadamia nutshell-derived porous carbon were evaluated by embedding it into a paraffin matrix and testing with a vector network analyzer (VNA) across the 2-18 GHz frequency range. According to transmission line theory, the samples containing 15 wt% filler exhibited an excellent minimum reflection loss of -43.3 dB at 13.1 GHz with a thickness of 1.5 mm. In addition, an impressive effective absorption bandwidth of 7.0 GHz was achieved at the thickness of 3.0 mm, demonstrating strong broadband absorption capability. The superior performance is attributed to the synergistic effects of optimized impedance matching, conduction loss, multiple scattering, and polarization mechanisms enabled by the material's hierarchical structure and defect-rich carbon framework

Keywords: Macadamia nutshell; porous carbon; microwave absorption; biomass-derived material; EMI shielding.

INTRODUCTION

Electromagnetic (EM) pollution, arising from the rapid proliferation of electronic devices, poses risks to human health, interferes with sensitive electronics, and affects the environment 1. Microwave absorbing materials (MAMs) are an effective countermeasure, attenuating EM waves through dielectric loss, magnetic loss, and multiple scattering 1. Carbon-based absorbers are attractive for their low density, thermal stability, and adjustable conductivity 2, yet conventional forms like carbon nanotubes and graphene require costly, energy-intensive synthesis [4-6]. Biomass-derived porous carbons offer a sustainable alternative, with renewable feedstocks, hierarchical porosity, and abundant surface functionalities that enhance EM absorption [7-9]. Macadamia nutshells, a dense and carbon-rich agricultural byproduct, remain underutilized despite their potential to produce lightweight porous carbons with excellent EM absorption capability. In this study, porous carbon was prepared from macadamia nutshells via KOH activation and high-temperature pyrolysis. The product exhibited a 3D micro-mesoporous structure, high surface area, and defect-rich amorphous carbon. When incorporated at 15 wt% into a paraffin matrix, the samples achieved a minimum reflection loss of -43.3 dB at 13.1 GHz (1.5 mm of thickness) and an effective absorption bandwidth of 7.0 GHz (3.0 mm of thickness), highlighting its potential as a lightweight, eco-friendly, high-performance microwave absorber.

EXPERIMENT

Macadamia nutshells were air-dried for 24 hours, pulverized, and oven-dried to eliminate any remaining moisture. The pretreated biomass was carbonized at 400 °C for 3 h under vacuum, and subsequently activated in 5 M KOH for 24 h to increase the surface area and customize the pore structure. This is a standard method for the production of microporous carbons with improved microwave attenuation 8. The material was treated to a second pyrolysis at 750 °C for 3 hours under flowing N_2 (heating rate: 5 °C min^{-1}) after activation, followed by a rinse with deionized water to achieve a neutral pH (~6). The material was then desiccated at 80 °C under vacuum.

Morphology and structure were characterized by SEM (Hitachi S-4800), EDX, and XRD (Bruker D5, Cu Kα, λ = 1.54056 Å). Carbon powders were combined with paraffin (15 wt%) and compacted into toroidal samples (inner diameter of 3.04 mm, outer diameter of 7.00 mm) for electromagnetic absorption measurement. The transmission line theory was employed to determine the reflection loss (RL) in the 2-18 GHz spectrum using a Keysight PNA-X N5242A vector network analyzer.

RESULTS AND DISCUSSION

The SEM images in Figure 1 reveal that macadamia nutshell-derived carbon (MSC) possesses a hierarchical porous framework formed through KOH activation. Interconnected micro-mesopores provide large surface area and abundant interfaces, enabling stronger interaction with electromagnetic waves. Such porosity promotes microwave penetration and energy attenuation via interfacial polarization, dielectric relaxation, and multiple scattering. These structural features not only enhance absorption efficiency by converting EM energy into heat but also ensure lightweight characteristics, making MSC highly suitable for practical microwave absorber applications.

Figure 2 shows the XRD pattern of MSC, with broad peaks near 22.1° and 44.8°, indexed to the (002) and (100) planes of graphitic carbon, confirming the presence of a partially graphitized structure. This aligns well with standard graphite data (JCPDS No. 41-1487), indicating desirable electrical conductivity and structural stability 7. The EDX spectrum in Fig. 3 further verifies the composition, showing mainly carbon with minor oxygen. The oxygen functionalities may contribute to interfacial polarization, enhancing microwave absorption. The absence of other elements demonstrates the efficiency of the synthesis and purification process.

Fig. 4(a) presents the frequency-dependent real and imaginary parts of complex permittivity. Both decline with increasing frequency, reflecting the strong impact of the porous architecture on dielectric behavior. The large surface area provides abundant active sites for electronic, ionic, and interfacial polarization, which promotes charge separation, multi-scattering, and efficient energy dissipation. The interconnected pores further trap and reflect incident waves, extending their propagation path and enhancing attenuation. At lower frequencies, the sharp drop in the imaginary part indicates strong dielectric loss from polarization within the pores, underscoring the role of the hierarchical structure in boosting microwave absorption 9.

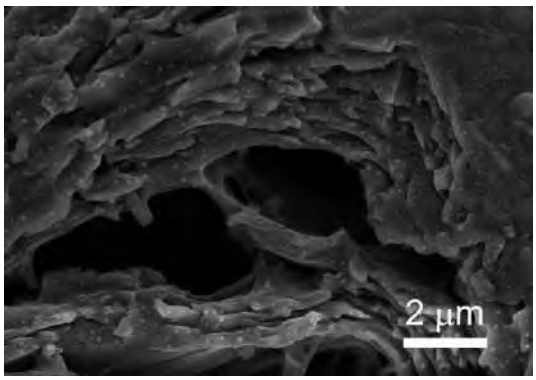


Figure 1. SEM image of MSC

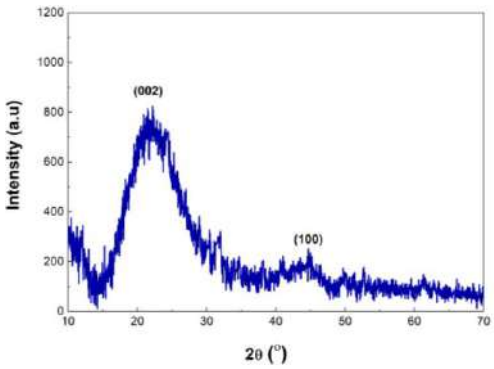


Figure 2. XRD patterns of MSC

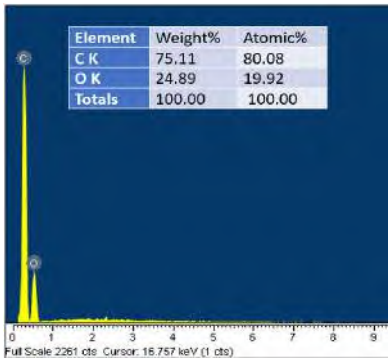


Figure 3. EDX spectrum of MSC

Fig. 4(b) illustrates the presence of multiple distorted Cole-Cole semicircles, reflecting the coexistence of several relaxation processes within MSC. These features point to the contribution of interfacial polarization, defect-induced dipolar polarization, and charge trapping-release events, all of which promote dielectric loss and enhance energy dissipation. Such complex relaxation behavior is characteristic of porous, defect-rich carbons where heterogeneous interfaces provide multiple polarization centers 11.

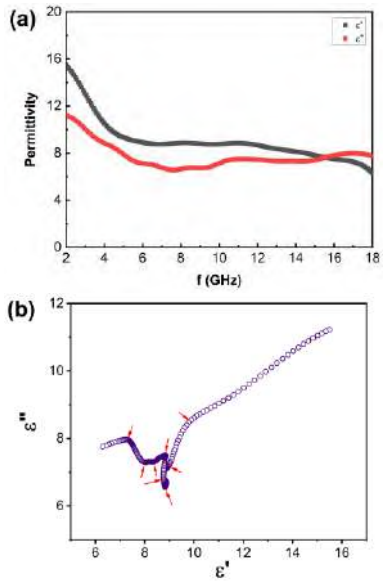


Figure 4. (a) The complex permittivity and (b) Cole-Cole plots for MSC material

The frequency-dependent attenuation coefficient of MSC is presented in Fig. 5(a), showing a continuous rise across the 2-18 GHz range. This trend is mainly associated with enhanced dielectric and conductive losses, nanoscale scattering, and resonance effects at higher frequencies. Together, these mechanisms contribute to stronger electromagnetic wave (EMW) absorption and dispersion within the material, demonstrating the effectiveness of MSC's hierarchical porous network and defect-enriched carbon framework 12.

The skin depth (δ) parameter was also calculated to further evaluate microwave absorption behavior 11. δ represents the penetration depth at which the EMW intensity falls to 1/e (~37 %) of its surface value, providing a direct measure of attenuation strength. As shown in Fig. 5(b), the δ values of MSC fall below 3 mm above 8 GHz and below 2 mm beyond 12 GHz, confirming excellent capacity to attenuate and absorb EM radiation within these ranges.

Reflection loss (RL) was further examined in the 2-18 GHz frequency range using absorber thicknesses from 1.0 to 3.5 mm. In practical engineering, RL values below -10 dB (corresponding to > 90 % absorption of incident EMW) are generally required. The contour plots in Fig. 5(c) demonstrate that MSC satisfies this criterion across broad frequency ranges. Importantly, MSC exhibits a minimum RL of -43.3 dB at 13.1 GHz with a thickness of only 1.5 mm, together with an effective absorption bandwidth of 4.5 GHz. The material shows the best effective absorption range up to 7.0 GHz at 3.0 mm thickness. This performance surpasses many other reported biomass-derived carbons, underscoring the strong synergy between impedance matching, dielectric loss, multiple scattering, and polarization effects enabled by its porous and defect-rich microstructure.

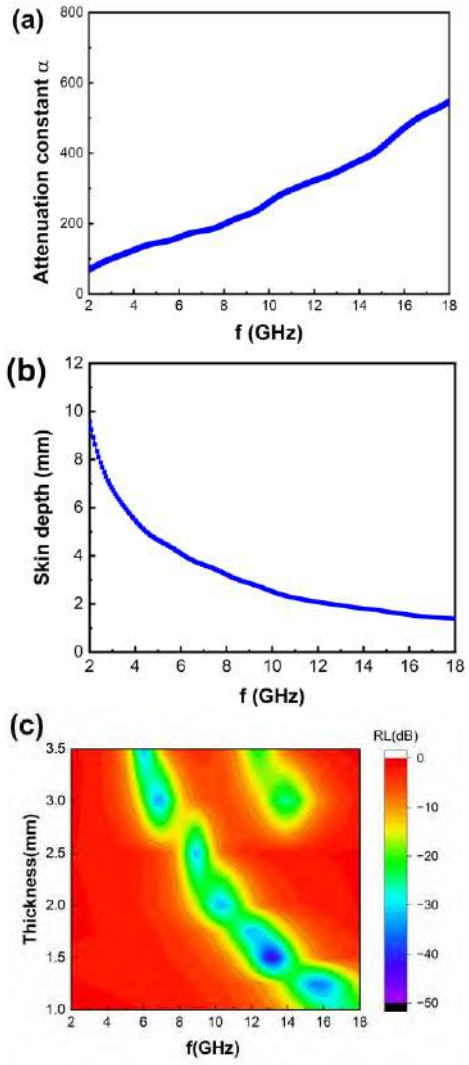


Figure 5. (a) The attenuation constant (α) value, (b) skin depth curves and (c) the reflection loss for MSC material

Table 1 compares different biomass-derived carbons and their microwave absorption performance, emphasizing the strong potential of carbon-based materials due to their thin thickness, broad bandwidth, and high reflection loss 2. The absorption behavior is largely governed by microstructure. Porous architectures enhance dielectric permittivity, enabling electromagnetic waves to penetrate more easily while promoting multiple reflections and scattering that extend the propagation path and attenuate energy 8. Synergistic effects across pore scales further improve

performance: macropores aid conductive loss via interconnected networks, mesopores enlarge surface area to provide polarization interfaces, and micropores act as dipole polarization centers 15. This hierarchical pore system is therefore key to optimizing microwave absorption efficiency in carbon materials.

Table 1. Comparison of the microwave absorption properties with other absorbers.

Precursor	RL_{min} (dB)	EAB (GHz)	d (mm)	Ref.
Durian husks	-30.8	9.0	2.0	2
Rice husks	-43.0	3.7	1.5	9
Fir wood	-16.3	7.6	3.7	13
Watermelon	-37.2	5.7	2.0	14
Macadamia nutshells	-43.3	4.5	1.5	This work
	-32.7	7.0	3.0	

CONCLUSION

Macadamia nutshells are a cheap and sustainable source of biomass that can be used to make lightweight porous carbon that is very good at absorbing microwaves. Using KOH activation and high-temperature pyrolysis, it was possible to make MSC with hierarchical pore structures that include micro-, meso-, and macropores. This one-of-a-kind structure efficiently increases interfacial polarization, conduction loss, and multiple scattering, which lowers the energy of electromagnetic waves. The samples, which had a 15% MSC filler, had the best reflection loss of -43.3 dB at 13.1 GHz and a thickness of just 1.5 mm. It also had the best effective absorption bandwidth at 7.0 GHz and a thickness of 3 mm. This performance is better than many other recorded biomass-derived carbons, showing both a high absorption capacity and a wide frequency range. These results show that carbon from macadamia nutshells is a good option for practical microwave absorption tasks. It provides a long-lasting and scalable way to make high-efficiency absorbers.

Acknowledgments: The investigation was supported by Le Quy Don Technical University, Vietnam.

References

1. H. Pang, Y. Duan, L. Huang, L. Song, J. Liu, T. Zhang, X. Yang, J. Liu, X. Ma, J. Di, X. Liu, Compos. B. Eng., 224, 109173 (2021).
2. C.T.A. Xuan, P.T. Tho, T.Q. Dat, N.V. Khien, T.N. Bach, N.T.M. Hong, T.A. Ho, D.T. Khan, H.N. Toan and N. Tran, Surf. Interfaces., 39, 102890 (2023).
3. Q.D. Tran, X.Q. Pham, T.T. Nguyen, D.V. Le, N.L.Nguyen, N.H. Ngo, T.A. Vu, V.H. Nguyen, V.T. Nguyen, T.A.X. Chu, Solid State Phenomena, 368, 9-16 (2024).
4. T.Q. Dat, N.T. Ha, D.Q. Hung, J. Electron. Mater., 46, 3707-3713 (2017).
5. V.Q. Nguyen, M.D. Luu, D.T. Pham, T.L. To, Q.D. Tran, S.H. Pham, A.S. Hoang, Q.T. Doan, T.L. Nguyen, Ceram. Int., 50, 22B, 47136-47144 (2024).
6. T.T.V. Nga, N.T. Lan, T.T. Loan, Q.D. Tran, Journal of Science: Advanced Materials and Devices, 9, 3, 100758 (2024).
7. [X. Chen, H. Liu, D. Hu, H. Liu, W. Ma, Ceram. Int., 47, 23749-23761 (2021).
8. R. Qiang, S. Feng, Y. Chen, Q. Ma and B. Chen, J. Colloid Interface Sci., 606, 1, 406-423 (2022)
9. Z. Wu, Z. Meng, C. Yao, Y. Deang, G. Zhang and Y. Wang, Mater. Chem. Phys., 275, 125246 (2022).
10. P.T. Tho, C.T.A. Xuan, N. Tran, N.Q. Tuan, W.H. Jeong, S.W. Kim, T.Q. Dat, V.D. Nguyen. T.N. Bach, T.D. Thanh, D.T. Khan and B.W. Lee, Ceram. Int., 48, 19, 27409-27419 (2022).
11. P.T. Tho, L.X. Hung, N. Tran, T.Q. Dat, V.D. Binh, N.T.K. Yen, T.A. Ho, T.A. Luu, N.Q. Hung, N.Q. Tuan, C.T.A. Xuan, Ceram. Int., 51, 22B, 37412-37424 (2025).
12. T.D. Thanh, B.S. Tung, Q.D. Tran, D.C. Linh, B.X. Khuyen, L.T. Giang, P.T. Danh, D.S. Lam, RSC Adv., 15, 24679-24695 (2025).
13. Q. Yang, Y. Gao, T. Li, L. Ma, Q. Qi, T. Yang and F. Meng, Carbon, 226, 119203 (2024).
14. J. Xi, E. Zhou, Y. Liu, W. Gao, J. Ying, Z. Chen Z and C. Gao, Carbon, 124, 492-498 (2017).
15. N. Wang, F. Wu, A. Xie, X. Dai, M. Sun, Y. Qiu, Y. Wang, X. Lv and M. Wang, RSC Adv., 5 40531-40535 (2015).

NÂNG CAO TÍNH CHẤT ĐIỆN TỪ CỦA VẬT LIỆU $BiFeO_3$ PHA TẠP La ĐỊNH HƯỚNG PHÂN HỦY THUỐC NHUỘM TỔNG HỢP

Đào Sơn Lâm[1,2], Ngô Mỹ Hoa[3], Trần Đăng Thành[2], Lê Thị Giang[4], Hồ Thị Ngọc Huyền[3], Chu Anh Đức[3], Nguyễn Minh Hiếu[3], Ngô Đức Minh[3], Nguyễn Thị Việt Chinh[2], Phạm Hồng Nam[2], Lê Thị Hồng Phong[2], Ngô Thu Hương[3,*]

[1]Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, Số 18 Hoàng Quốc Việt, Nghĩa Đô, Hà Nội
[2]Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, Số 18 Hoàng Quốc Việt, Nghĩa Đô, Hà Nội
[3]Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc Gia Hà Nội, 334 Nguyễn Trãi, Thanh Xuân, Hà Nội
[4]Trường Đại học Hồng Đức, Số 565 Quang Trung, Hạc Thành, Thanh Hóa

*Email: ngothuhuong2013@gmail.com

Tóm tắt:

Vật liệu $BiFeO_3$ pha tạp Lanthan (La) với công thức hóa học $Bi_{1-x}La_xFeO_3$ (x = 0 - 0,3) với kích thước hạt trung bình khoảng 80 nm đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp nghiền cơ năng lượng cao, sau đó được ủ ở 700°C trong không khí trong 5 giờ. Phổ nhiễu xạ tia X (XRD) xác nhận sự hình thành cấu trúc perovskite bị biến dạng với độ tinh khiết pha được cải thiện khi pha tạp La. Việc đưa ion La^{3+} vào mạng tinh thể $BiFeO_3$ làm cải thiện đáng kể các tính chất điện từ. Giá trị phân cực dư (P_r) và cường độ điện trường cưỡng bức (E_c) đạt cực đại lần lượt là 0,9 µC/cm² và 2,3 kV/cm tại x = 0,1. Độ từ hóa bão hòa (M_s) tăng mạnh từ 5,2 emu/g lên 30,3 emu/g khi hàm lượng La tăng. Ngoài ra, năng lượng vùng cấm quang (E_g) giảm từ 3,3 eV xuống còn 2,64 eV khi x tăng từ 0 đến 0,3, cho thấy khả năng hấp thụ ánh sáng nhìn thấy được cải thiện. Sau 240 phút chiếu tia UV, nồng độ thuốc nhuộm MB tổng hợp đã giảm hơn 80 %, dẫn đến sự đổi màu của dung dịch. Điều này cho thấy vật liệu $BiFeO_3$ pha tạp La là ứng viên tiềm năng cho ứng dụng phân hủy thuốc nhuộm tổng hợp dưới ánh sáng khả kiến, mở ra triển vọng trong xử lý môi trường bằng phương pháp quang xúc tác.

Từ khóa: Vật liệu multiferroic tổ hợp, sắt điện, sắt từ, quang xúc tác.

GIỚI THIỆU

Ô nhiễm môi trường do thuốc nhuộm tổng hợp, đặc biệt từ ngành công nghiệp dệt may và dược phẩm, đang là một mối lo ngại toàn cầu do những tác hại nghiêm trọng mà chúng gây ra cho nguồn nước, đất đai và sức khỏe con người [1-2]. Nhiều loại thuốc nhuộm này có tính độc hại và khả năng gây ung thư, như Rhodamine B và các thuốc nhuộm azo thường có độc tính. Để đối phó với thách thức này, quang xúc tác đã nổi lên như một phương pháp hứa hẹn để phân hủy các chất ô nhiễm hữu cơ thành các sản phẩm không độc hại như CO_2 và H_2O [3]. Trong số các vật liệu quang xúc tác, Bismuth Ferrite ($BiFeO_3$, BFO) là một ứng cử viên đầy tiềm năng nhờ vào các đặc tính độc đáo của nó. BFO là một vật liệu đa ferroic, thể hiện cả tính sắt điện (ferroelectric) và phản sắt từ (antiferromagnetic) ở nhiệt độ phòng [3-4]. Những tính chất này giúp tăng cường khả năng tách các hạt tải điện (electron-lỗ trống), điều cần thiết cho hoạt động xúc tác hiệu quả, và tạo ra một trường điện bên trong thúc đẩy sự di chuyển của các hạt tải điện tới các cực đối diện, ngăn chặn tái tổ hợp. Hơn nữa, BFO có năng lượng vùng cấm tương đối hẹp (từ 2,0-2,8 eV), cho phép nó hấp thụ bức xạ trong vùng ánh sáng nhìn thấy của quang phổ mặt trời, vượt trội so với các chất quang xúc tác truyền thống như TiO_2 vốn chỉ phản ứng với tia UV. BFO cũng được biết đến là không độc hại, ổn định quang học, hoạt tính quang học, có thể tái sử dụng và trơ về mặt hóa học hoặc sinh học. Đặc biệt, tính chất từ tính của BFO giúp dễ dàng thu hồi chất quang xúc tác sau xử lý bằng cách sử dụng trường từ bên ngoài, đây là một lợi thế đáng kể trong các ứng dụng thực tế [5-6]. Mặc dù BFO nguyên chất có tiềm năng lớn, hiệu suất quang xúc tác của nó đôi khi còn hạn chế do tỷ lệ tái tổ hợp electron - lỗ trống cao và các pha tạp chất hình thành trong quá trình điều chế. Để khắc phục những nhược điểm này và nâng cao đáng kể hiệu suất quang xúc tác, việc pha tạp các nguyên tố lạ vào cấu trúc tinh thể của BFO đã được nghiên cứu rộng rãi [3-6]. Trong đó, pha tạp Lanthanum (La), một kim loại đất hiếm, vào vị trí A của Bi^{3+} là một chiến lược hiệu quả. Việc pha tạp La có thể giảm năng lượng vùng cấm [1, 5], cải thiện sự hấp thụ ánh sáng nhìn thấy và tăng cường khả năng tách các hạt tải điện đồng thời giảm tỷ lệ tái tổ hợp. La^{3+} có bán kính ion nhỏ hơn Bi^{3+} (RLa^{3+} = 0,116 nm so với RBi^{3+} = 0,117 nm), giúp khử bỏ các pha tạp

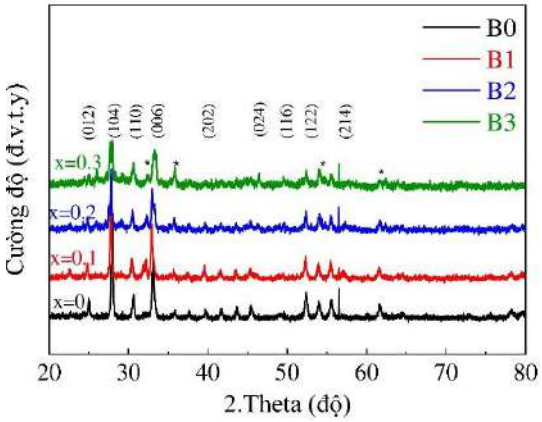
chất và ổn định cấu trúc tinh thể của BFO, đồng thời tạo ra các biến dạng mạng có lợi [7]. Nhờ những cải tiến này, các vật liệu BFO pha tạp La đã cho thấy hiệu quả phân hủy thuốc nhuộm vượt trội, ví dụ, 10 % La-BFO đạt 90,1 % phân hủy phenol đỏ và 84,2 % phân hủy Orange II, khẳng định tiềm năng to lớn của chúng trong xử lý nước thải và làm sạch môi trường [7].

THỰC NGHIỆM

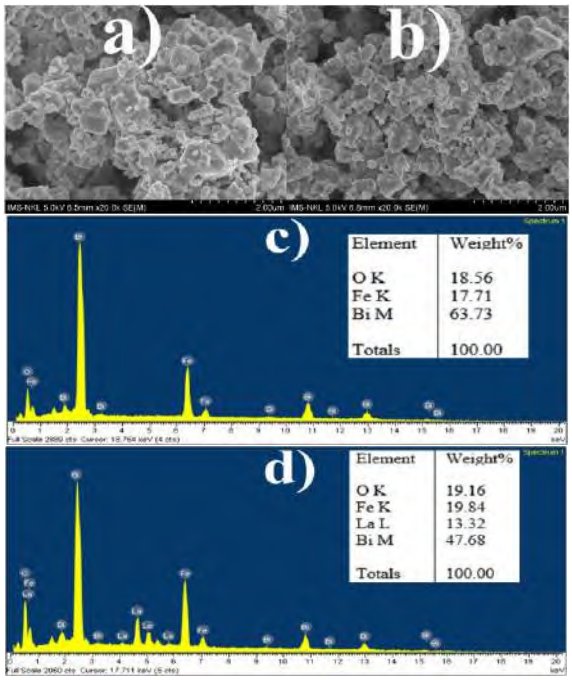
Vật liệu $Bi_{1-x}La_xFeO_3$ với x = 0; 0,1; 0,2; 0,3 được chế tạo từ các bột oxit Bi_2O_3, Fe_2O_3, La_2O_3 có độ sạch cao ≥ 99 %, bằng phương pháp nghiền cơ năng lượng cao trên máy Spex-8000D kết hợp xử lý nhiệt. Đầu tiên, khối lượng tiền chất được tính và cân theo công thức để tạo ra hợp chất $Bi_{1-x}La_xFeO_3$. Tiếp theo thông qua phương pháp nghiền cơ năng lượng cao trong 1 giờ ở nhiệt độ phòng các bột oxit được nghiền trộn kỹ lưỡng. Sau khi được nghiền trộn, hỗn hợp bột của hợp chất được nén thành dạng viên ở áp suất 7 tấn/cm^2 và nung trong 5 giờ ở nhiệt độ 700 °C. Các viên mẫu này sau đó được nghiền bằng tay trên cối mã não để tạo thành dạng bột mịn. Cấu trúc tinh thể và kích thước hạt của vật liệu tổng hợp được kiểm tra qua giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) bằng thiết bị Equinox 5000 (Thermo Scientific, bức xạ Cu-K với λ = 1,54056 Å) và hình ảnh kính hiển vi điện tử quét (SEM) thông qua thiết bị Fe-SEM S4800 (Hitachi), tương ứng. Các đặc tính điện và từ được nghiên cứu thông qua đường cong từ trễ được đo tương ứng trên Precision LC II Model 609 và từ kế mẫu rung. Tính chất quang học của vật liệu tổng hợp cũng đã được nghiên cứu thông qua phổ UV-Vis đo được trên Máy quang phổ UV-Vis-NIR Cary 5000. Sự phân hủy quang của dung dịch Metylen Blue (MB) đã đánh giá hoạt tính quang xúc tác của vật liệu tổng hợp. Chúng tôi đã thử nghiệm 0,5 g chất tổ hợp xúc tác quang được phân tán trong 1000 mL dung dịch Metylen Blue (0,5 mg/L). Trước khi chiếu xạ, hỗn hợp dung dịch được khuấy trong bóng tối trong 60 phút để đảm bảo trạng thái cân bằng. Để kích thích phản ứng quang xúc tác, chúng tôi sử dụng đèn cực tím có cường độ quang thông 22 mJ/cm^2, bước sóng 254 nm, model 30E, OAI, Mỹ. Tất cả các phép đo để đánh giá tính chất của vật liệu tổng hợp được thực hiện ở nhiệt độ phòng.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Hình 1 trình bày giản đồ nhiễu xạ tia X của vật liệu nanocompsite $Bi_{1-x}La_xFeO_3$ với x = 0; 0,1; 0,2; 0,3 được kí hiệu tương ứng B0, B1, B2, B3. Với mẫu x = 0 (BFO) các đỉnh nhiễu xạ hiện rõ nét, phù hợp với cấu trúc perovskite rhombohedral (R3c) của $BiFeO_3$. Khi nồng độ La tăng các đỉnh vẫn giữ nguyên đặc trưng cơ bản và cấu trúc mạng. BFO chiếm ưu thế và La thay thế vào mạng tinh thể BFO mà không phá vỡ cấu trúc chính. Có sự xuất hiện pha lạ $Bi_2Fe_4O_9$và được kí hiệu là *, điều này chính tỏ khi có La^{3+} dẫn tới sự xuất hiện pha phụ không mong muốn.



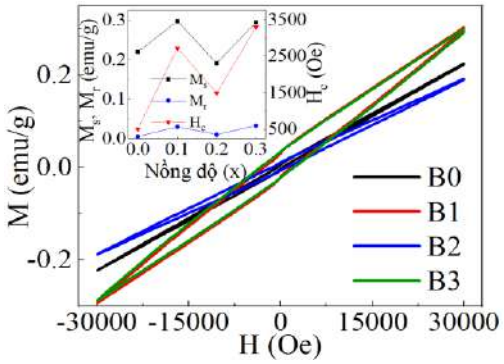
Hình 1: Giản đồ nhiễu xạ tia X của hệ BLFO



Hình 2: Ảnh SEM a), b) và Phổ EDX c), d) lần lượt của mẫu x = 0 và x = 0,3

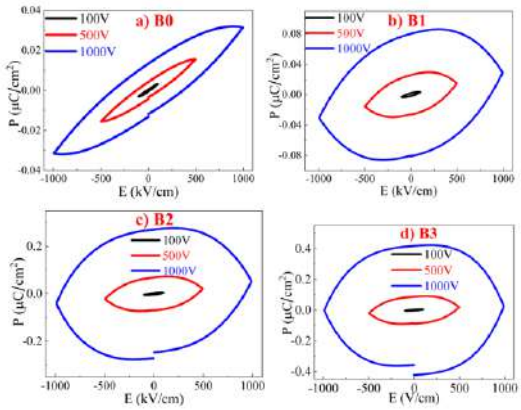
Hình thái, kích thước hạt và thành phần của mẫu được phân tích bằng ảnh SEM cùng phổ EDX với mẫu B0 và B2 (Hình 2). Các hạt có dạng giả cầu, kích thước khoảng 80 nm và ranh giới hạt có vẻ mờ. Nhiều hạt nhỏ kết tụ lại với nhau tạo thành các

cụm lớn hơn nhờ lực hút Van Der Waals. Chúng tôi nhận thấy rằng khi nồng độ La thay đổi thì kích thước hạt có sự thay đổi nhưng không đáng kể. Qua kết quả EDX cũng chỉ ra rằng tất cả các nguyên tố của hệ BLFO đều có mặt trên phổ EDX và không xuất hiện các đỉnh phổ của nguyên tố khác.



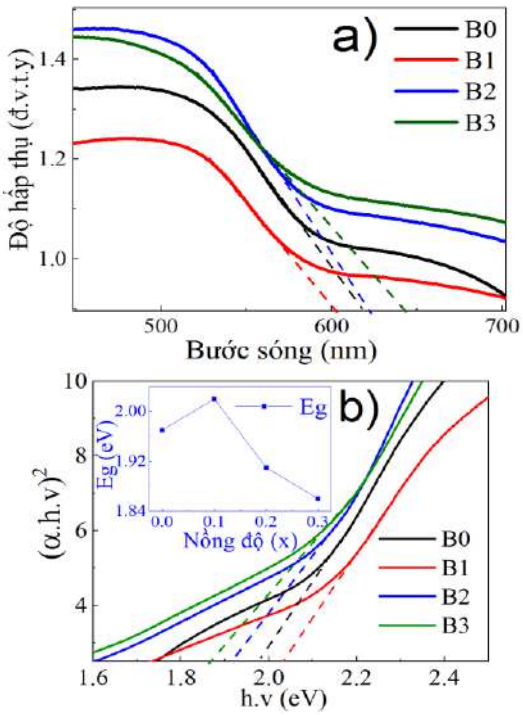
Hình 3: Đường cong từ trễ của hệ mẫu BLFO

Kết quả khảo sát tính chất từ của vật liệu được trình bày trên Hình 3. Rõ ràng nhận thấy là tất cả các đường cong M(H) đều thể hiện đặc tính sắt từ. Khi hàm lượng La tăng từ 0 đến 0,3 giá trị từ hóa bão hòa (M_s) thay đổi không đáng kể và giá trị từ hóa dư (M_r) tăng trong phạm vi 0,005-0,033 emu/g, cùng đó giá trị H_c tăng mạnh từ 513 Oe lên đến 3291 Oe. Việc bổ sung pha La^{3+} đã làm thay đổi đáng kể tính chất từ của vật liệu không chỉ làm thay đổi tính chất cấu trúc mà còn có sự ảnh hưởng lên đặc tính sắt từ của vật liệu.



Hình 4: Đường cong điện trễ của hệ mẫu BLFO ở các điện trường khác nhau

Độ sắt điện của hệ vật liệu BLFO cũng được xác định bằng cách đo đường cong trễ của sắt điện ở các điện trường 100 V, 500 V, 1000 V (Hình 4). Tất cả các mẫu của hệ vật liệu đều thể hiện tính chất sắt điện. Giá trị P_m và P_r cũng tăng dần dưới tác dụng của điện trường ngoài. Cụ thể khi điện trường thay đổi giá trị P_m, P_r, E_c của tất cả các mẫu đều tăng tuyến tính. Với mẫu B0 nhận thấy có giá trị phân cực rất thấp khoảng 0,003-0,03 V/cm^2, các mẫu B1, B2, B3 có diện tích vòng trễ lớn hơn và các giá trị tăng mạnh hơn so với B0. Tuy với B2 và B3 có vòng trễ lớn hơn về diện tích nhưng hình dạng có xu hướng dần thay đổi mất đối xứng không rõ rệt có dấu hiệu mất tính trật tự của sắt từ. Phân cực lớn nhưng đi kèm với tổn hao lớn khiến vật liệu không còn là đặc tính sắt điện thuần. Qua đây chúng tôi lựa chọn mẫu B3 là mẫu tốt nhất cho các phân tích phân hủy thuốc nhuộm sau này.



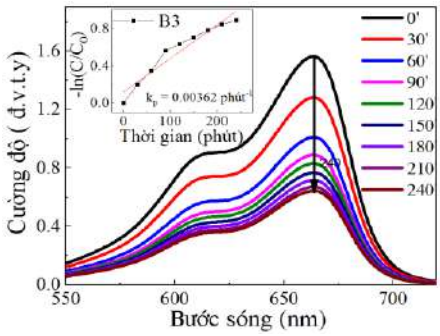
Hình 5: a) Phổ UV_Vis;
b) Năng lượng vùng cấm của hệ mẫu BLFO

Hình 5a trình bày độ hấp thụ theo bước sóng của vật liệu BLFO. Quan sát thấy các mẫu đều có bờ hấp thụ ở khoảng 400-500 nm và giảm dần khi bước sóng tăng. Độ rộng năng lượng vùng cấm (E_g) có thể xác định được theo phương trình [5]:

$$(\alpha h\nu)^n = A(h\nu - E_g) \quad (1)$$

trong đó: α là hệ số hấp thụ, λ là bước sóng, A là hằng số, số mũ n là hằng số. Mối quan hệ giữa $(\alpha h\nu)^2$ và $h\nu$ được thể hiện như Hình 5b. Giá trị E_g giảm trong khoảng 2,02 eV xuống đến 1,86 eV giúp tăng khả năng hấp thu trong vùng sáng khả kiến. Đặc tính xúc tác quang của vật liệu BLFO ở nồng độ x = 0,3 được trình bày dưới Hình 6. Sau 240

phút chiếu tia UV, nồng độ thuốc nhuộm MB tổng hợp đã giảm hơn 80 %, dẫn đến sự đổi màu của dung dịch.



Hình 6: Phổ hấp thụ tia UV của thuốc nhuộm MB sau chiếu xạ mẫu B3 ở nhiệt độ phòng. Hình nhỏ chèn góc trên bên trái thể hiện sự phụ thuộc của -ln(C/C$_0$) vào thời gian

Quá trình quang xúc tác sẽ được đánh giá dựa trên tốc độ quang xúc tác bằng phương trình giả bậc nhất như sau [2]:

$$-\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = k_p.t \qquad (2)$$

trong đó: k_p là hằng số tốc độ phân hủy; t là thời gian phân hủy. Bằng cách vẽ đồ thị -ln(C/C$_0$) theo thời gian phân hủy, k_p được định nghĩa là giá trị độ dốc của đường thẳng (hình nhỏ chèn trong Hình 6). Giá trị độ dốc mẫu B3 được trích xuất với hệ số k_p ≈ 0,391 giờ$^{-1}$ tương ứng với hệ số xác định R^2 = 0,9622. Điều này chỉ ra rằng sự có mặt của La^{3+} đã giúp hoạt tính quang xúc tác của các vật liệu tổng hợp đạt hiệu quả cao.

KẾT LUẬN

Chế tạo thành công vật liệu $Bi_{1-x}La_xFeO_3$ với x = 0 -0,3 với kích thước trung bình khoảng 80 nm bằng phương pháp nghiền cơ năng lượng cao kết hợp xử lý nhiệt. Phổ nhiễu xạ tia X (XRD) xác nhận sự hình thành cấu trúc perovskite bị biến dạng với độ tinh khiết pha được cải thiện khi pha tạp La. Việc đưa ion La^{3+} các đặc trưng sắt điện và sắt từ được cải thiện đáng kể so với vật liệu ban đầu (BFO), cụ thể giá trị phân cực dư (P_r) và cường độ điện trường cưỡng bức (E_c) đạt cực đại lần lượt là 0.41 μC/cm^2 và 0,03 *k*V/cm tại x = 0,3. Khi nồng độ tăng giá trị (M_r) tăng trong phạm vi 0,005-0,033 emu/g, cùng đó giá trị E_c tăng mạnh từ 513 Oe lên đến 3291 Oe. Ngoài ra, năng lượng vùng cấm quang (E_g) giảm từ 2,02 *e*V xuống còn 1,86 eV, với nồng độ pha tạp x = 0,3 thì giá trị độ rộng vùng cấm đạt khoảng 1,86 eV. Sau 240 phút chiếu tia UV, nồng độ thuốc nhuộm MB tổng hợp đã giảm hơn 80 %, dẫn đến sự đổi màu của dung dịch. Điều này cho thấy vật liệu $BiFeO_3$ pha tạp La là ứng viên tiềm năng cho ứng dụng phân hủy thuốc nhuộm tổng hợp dưới ánh sáng khả kiến, mở ra triển vọng trong xử lý môi trường bằng phương pháp quang xúc tác.

Lời cảm ơn: Nghiên cứu này được tài trợ bởi nhiệm vụ hợp tác quốc tế về khoa học công nghệ cấp Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, mã số QTBY01.06/24-25.

Tài liệu tham khảo

1. T. O. Ajiboye, O. A. Oyewo, and D. C. Onwudiwe, Surfaces and Interfaces, 23, 100927 (2021).
2. A. Haruna, I. Abdulkadir, and S. O. Idris, Heliyon, 6, 1, e03237 (2020).
3. Y. Nassereddine, M. Benyoussef, B. Asbani, M. El Marssi, and M. Jouiad, Nanomaterials, 14, 1, 51 (2024).
4. B.P. Reddy, M.C. Sekhar, B.P. Prakash, Y. Suh, and S. H. Park, Ceramics International, 44, 16, 19512-19521 (2018).
5. O.V. Nkwachukwu, C. Muzenda, B.O. Ojo, B.N. Zwane, B.A. Koiki, B.O. Orimolade, D. Nkosi, N. Mabuba, and O.A. Arotiba, Catalysts, 11, 9, 1069 (2021).
6. R. Dhanalakshmi, M. Muneeswaran, K. Shalini, and N. V. Giridharan, Materials Letters, 165, 205–209 (2016).
7. D.S. Lam, N.M. Hieu, D.D. Dung, D.C. Linh , N.N. Tung, N.T.V. Chinh, N.T. Huong, T.D. Thanh, AIP Advances, 13, 115212 (2023).

CHẾ TẠO CHẤM CARBON ỨNG DỤNG TRONG PHÁT HIỆN CÁC ION Fe^{3+}

Nguyễn Minh Hoàng[1], Phan Thị Thanh Huyền[2], Kiều Thu Huyền[3], Nguyễn Thị Bích Ngọc[4], Đào Văn Dương[4], Đào Quang Duy[5], Nguyễn Thùy Dương[5], Lê Tuấn Tú[5,*]

[1]Khoa Vật lý - Lý sinh, Học viện Quân y, Số 160 Phùng Hưng, Hà Đông, Hà Nội
[2]Khoa Điện tử - Vi mạch, Học viện Kỹ thuật mật mã, Số 141 Chiến Thắng, Thanh Liệt, Hà Nội
[3]Khoa Công nghệ thông tin, Học viện Kỹ thuật mật mã, Số 141 Chiến Thắng, Thanh Liệt, Hà Nội, Việt Nam
[4]Trường Kỹ thuật, Đại học Phenikaa, Yên Nghĩa, Hà Đông, Hà Nội
[5]Khoa Vật lý, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội, Số 334 Nguyễn Trãi, Thanh Xuân, Hà Nội

*Email: letuantu@hus.edu.vn

Tóm tắt:

Các chấm carbon (CDs) được chế tạo từ các tiền chất hóa học là glucose và acid citric bằng phương pháp thủy nhiệt. Hình thái học và các tính chất của CDs được phân tích qua các phép đo hiển vi điện tử truyền qua phân giải cao (HR-TEM), quang phổ hấp thụ tử ngoại - khả kiến (UV-Vis), phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FT-IR) và quang phổ huỳnh quang (PL). Kết quả cho thấy, CDs có kích thước trung bình cỡ 2,92 nm. Khả năng phát hiện các ion Fe^{3+} của CDs tương đối tốt với phạm vi phát hiện tuyến tính từ 0-50 ppm và giới hạn phát hiện là 2,21 ppm.

Từ khóa: Chấm nano carbon, thủy nhiệt, ion kim loại, huỳnh quang.

GIỚI THIỆU

Trong những năm gần đây, các "chấm lượng tử" - điểm sáng của công nghệ vật liệu nano - đang thu hút sự chú ý của các nhà khoa học. Trong các loại chấm lượng tử đang được nghiên cứu, chấm lượng tử Carbon (CDs) được quan tâm hơn cả bởi sự nổi bật vượt trội hơn các thành viên khác trong họ Carbon về khả năng huỳnh quang, tính tương thích sinh học, khả năng quang hóa,… Một tính chất huỳnh quang độc đáo của CDs là sự phụ thuộc bước song và cường độ phát xạ vào bước song kích thích. Thú vị hơn nữa là điều này xảy ra với các loại CDs khác nhau trong các dung môi khác nhau và tính chất huỳnh quang đa màu này là dấu hiệu chứng tỏ sự tồn tại của CDs [1, 2]. Với những đặc tính này, CDs đã được ứng dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực như cảm biến huỳnh quang, cảm biến phát hiện và loại bỏ các ion kim loại nặng, dư lượng thuốc kháng sinh, phân tử sinh học và các tác nhân gây ô nhiễm khác. Cảm biến quang phát hiện các ion kim loại là một trong những ứng dụng quang trọng nhất của CDs. Khi có mặt ion Fe^{3+} thì cường độ huỳnh quang của CDs được chế tạo từ củ cải đỏ giảm rõ rệt. Trong khi sự có mặt của các ion khác không làm thay đổi cường độ huỳnh quang của CDs. Hiện tượng dập tắt huỳnh quang này còn xảy ra khi có sự có mặt của một số ion kim loại nặng khác như: Mo^{6+}, V^{5+}, Ni^{2+}, Mn^{2+}, Cu^{2+} và Fe^{2+} [1-6, 11].

Đặc biệt, các chấm carbon không hề độc hại, quy trình tổng hợp đơn giản bằng phương pháp thủy nhiệt và có thể tổng hợp từ các nguyên liệu có nguồn gốc tự nhiên như các loại hoa quả (cam, chanh, nho, nghệ, hoa atiso,…), tiền chất xanh, vật liệu tái chế,… với chi phí sản xuất thấp hơn khá nhiều so với sử dụng nguồn carbon nhân tạo [7, 8].

Với nhiều ưu điểm vượt trội như thời gian phản ứng nhanh, khả năng phát hiện chọn lọc tốt, độ độc với môi trường thấp, dễ sử dụng và chi phí rẻ, CDs được ứng dụng rất rộng rãi trong việc phát hiện ion kim loại trong nước. Khi CDs tiếp xúc với các ion kim loại, hai hiện tượng chính thường xảy ra là thay đổi cường độ phát xạ và dịch chuyển đỉnh phát xạ. Trong nghiên cứu này, các mẫu CDs đã được chế tạo bằng phương pháp thủy nhiệt và ứng dụng phát hiện ion kim loại nặng Fe^{3+} trong môi trường nước [9, 10].

THỰC NGHIỆM

CDs được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt với các tiền chất là glucose và acid citric. Đầu tiên, 5 g glucose và 10 g acid citric được hòa tan trong 50 mL nước cất. Hỗn hợp được đưa vào bình Teflon để thực hiện quá trình thủy nhiệt ở nhiệt độ 120 ºC trong 12 giờ [10]. Sau khi phản ứng thủy nhiệt kết thúc, dung dịch thu được được ly tâm ở tốc độ 1000 vòng/phút để loại bỏ các hạt lớn hơn. Tiếp theo, dung dịch thô được đưa vào ống thẩm phân Spectra/Por 3 với ngưỡng khối lượng phân tử là 3,5 kDa để lọc các hạt CDs tinh khiết. Dung dịch CDs tinh khiết được đông lạnh ở nhiệt độ -60 °C trong 48 giờ để đảm bảo đông đặc hoàn toàn. Sau đó, sản phẩm đông lạnh được chuyển đến máy sấy đông

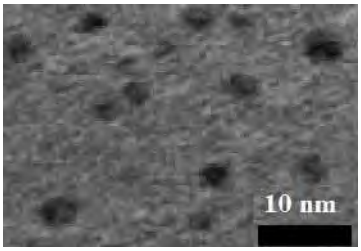
lạnh và đông khô ở nhiệt độ -30 °C dưới áp suất chân không 0,01 bar trong 48 giờ. Quá trình này tạo ra CDs rắn dưới dạng bột màu nâu. Bột CDs được bảo quản ở nhiệt độ 4 °C để sử dụng cho các bước tiếp theo. Sau khi thu được bột CDs, 5 mg bột CDs được hòa tan trong 1 L nước cất để tạo ra dung dịch CDs có nồng độ 0,005 g/L để sử dụng cho việc nghiên cứu đặc tính và thử nghiệm phát hiện ion Fe^{3+} trong nước của CDs đã tổng hợp.

Cho 2 mL dung dịch chứa ion Fe^{3+} ở các nồng độ khác nhau từ 0 đến 1000 µM vào 1 mL CDs đã chuẩn bị. Dung dịch sau đó được ủ trong 30 phút tại nhiệt độ phòng. Tiếp theo, phổ PL của hỗn hợp được ghi lại ở bước sóng kích thích 360 nm.

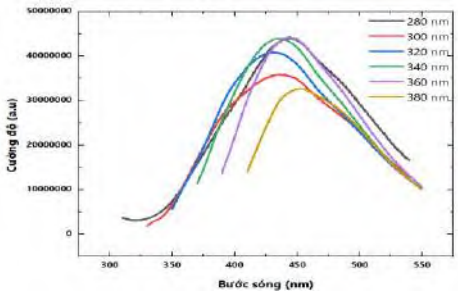
Hình thái học, các tính chất và khả năng phát hiện ion Fe^{3+} của CDs được phân tích bằng các phép đo như hiển vi điện tử truyền qua phân giải cao (HR-TEM), phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FT-IR), phổ hấp thụ tử ngoại - khả kiến (UV-Vis) và phổ phát xạ huỳnh quang (PL).

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Hình 1 thể hiện kết quả đo HR-TEM của các hạt CDs. Kết quả cho thấy, các hạt được tạo ra trong mẫu khá đồng đều với kích thước trung bình của các CDs tính toán được là 3 nm.



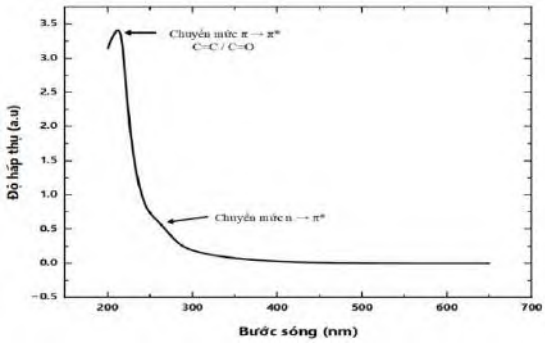
Hình 1: Ảnh HR-TEM của CDs



Hình 2: Phổ PL của CDs trong khoảng bước sóng 280 nm - 380 nm

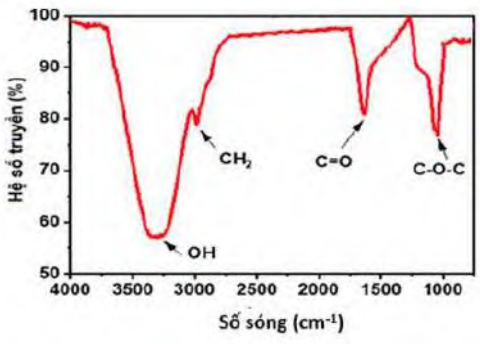
Phổ PL và UV-Vis được sử dụng nhằm khảo sát các tính chất quang học của mẫu CDs vừa tổng hợp được.

Hình 2 thể hiện phổ PL của CDs tại các bước sóng kích thích trong khoảng 280-380 nm. Kết quả cho thấy, các phổ phát xạ đều có một đỉnh phát xạ nằm trong khoảng 420-460 nm, tương ứng với vùng ánh sáng màu xanh lam. Bên cạnh đó, cường độ phát xạ thay đổi và vị trí đỉnh phát xạ có xu hướng dịch chuyển nhẹ về phía bước sóng dài khi bước sóng kích thích tăng, phản ánh tính chất phát xạ phụ thuộc vào bước sóng kích thích của CDs. Sự phát xạ mạnh tại bước sóng kích thích 360 nm cũng cho thấy đây là bước sóng kích thích tối ưu cho mẫu CDs này.



Hình 3: Phổ UV-Vis của CDs

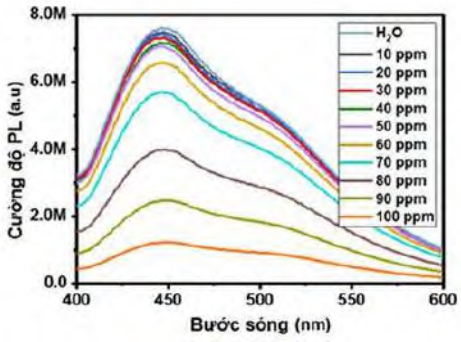
Hình 3 mô tả phổ hấp thụ UV-Vis của CDs. Kết quả cho thấy, mẫu CDs vừa chế tạo có khả năng hấp thụ mạnh trong vùng tử ngoại với hai đỉnh hấp thụ nổi bật đều nằm trong khoảng 200-300 nm. Cụ thể, đỉnh hấp thụ thứ nhất ở khoảng 213 nm được cho là bắt nguồn từ sự chuyển mức năng lượng $\pi \rightarrow \pi^*$ của các liên kết đôi C=C và C=O trong lõi carbon, đỉnh hấp thụ thứ hai xuất hiện ở khoảng 270 nm được quy cho sự chuyển mức năng lượng $n \rightarrow \pi^*$ của các nhóm chức chứa oxy và nitơ trên bề mặt CDs.



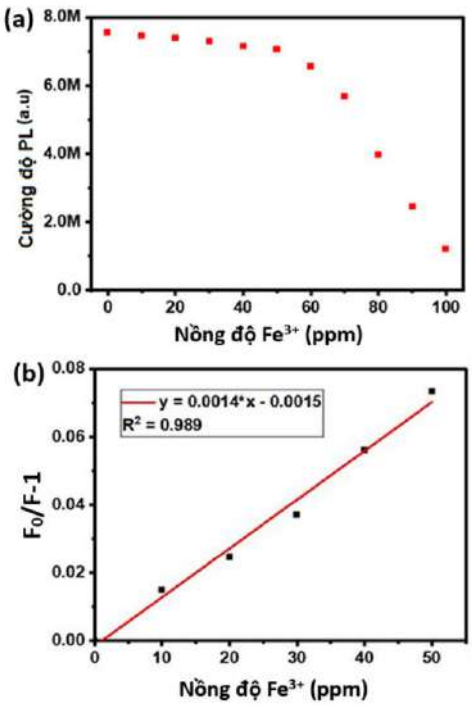
Hình 4: Phổ FT-IR của CDs

Các nhóm chức năng có trên bề mặt của CDs được xác định bằng quang phổ FT-IR. Như mô tả trên hình ảnh phổ FT-IR của CDs (Hình 4), các CDs chế

tạo được sở hữu nhiều nhóm chức khác nhau. Đỉnh mạnh nhất ở khoảng 3300 cm^{-1} và một đỉnh phụ khoảng 2900 cm^{-1} tương ứng với nhóm chức OH và CH_2. Các đỉnh 1600 cm^{-1} và 1070 cm^{-1} tương ứng với các liên kết C=O và C-O-C.



Hình 5: Phổ PL của CDs với các nồng độ Fe^{3+} khác nhau



Hình 6: Cường độ PL của CDs theo nồng độ Fe^{3+} (a) và đường chuẩn nồng độ ion Fe^{3+} (b)

KẾT LUẬN

CDs đã được chế tạo thành công từ các tiền chất xanh là glucose và acid citric bằng phương pháp ủy nhiệt ở nhiệt độ 120 ºC trong thời gian 12 giờ. CDs thu được có kích thước trung bình khoảng 2,92 nm với nhiều các nhóm chức năng trên bề mặt, thể hiện tính chất quang học đặc trưng là khả năng hấp thụ mạnh trong vùng tử ngoại và khả năng phát xạ huỳnh quang phụ thuộc vào bước sóng kích thích với dải phát xạ ở vùng màu xanh lam. Các CDs còn có khả năng phát hiện các ion Fe^{3+} với phạm vi phát hiện tuyến tính từ 0 đến 50 ppm và giới hạn phát hiện là 2,21 ppm.

Lời cảm ơn: Công trình này được thực hiện với sự hỗ trợ bởi đề tài Naosted mã số 103.02-2024.07 và Học viện Kỹ thuật mật mã thông qua Đề tài và đề tài "Chế tạo chấm nano carbon định hướng ứng dụng làm cảm biến phát hiện kim loại nặng trong nước", mã số 07/2025/CS.

Tài liệu tham khảo

1. Nguyễn Minh Hoàng, Luận án tiến sĩ Vật lý, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG Hà Nội, (2025).
2. Y.-P. Sun, B. Zhou, Y. Lin, W. Wang, K.A.S. Fernando, P. Pathak, M.J. Meziani, B.A. Harruff, X. Wang, H. Wang, P.G. Luo, H. Yang, M.E. Kose, B. Chen, L.M. Veca, S.-Y. Xie, J. Am. Chem. Soc., 128, 7756-7757 (2006).
3. C. Hu, Y. Liu, B. Lei, M. Zheng, Y. Xiao, J. Nanopart. Res., 17, 483 (2006).
4. J. Zhou, Z. Sheng, H.-Y. Han, M. Zou, C. Li, Mater. Lett., 66, 222-224 (2012).
5. J. Liu, R. Li, B. Yang, ACS Central Science, 6, 2179-2195 (2020).
6. Gupta D.A., Desai M.L., Malek N.I., and Kailasa S.K., Journal of Molecular Structure, 1216, 128-343 (2020).
7. M.T.H. Siddiqui, H. Ahmed Baloch, S. Nizamuddin, M. Haris, N.M. Mubarak, M. czajka, M. Khalid, G.J. Griffin, M. Srinivasan, Journal of Environmental Chemical Engineering, 8, 103519 (2020).
8. M.A. Issa, Z.Z. Abidin, S. Sobri, S.A. Rashid, M.A. Mahdi, N.A. Ibrahim, Sci. Rep., 10, 11710 (2020).
9. L. Zhao, F. Geng, F. Di, L.-H. Guo, B. Wan, Y. Yang, H. Zhang, G. Sun, RSC Adv., 4, 45768-45771 (2014).
10. Hoang N. M., Ngoc N. T. B., Thao L. T. P., Tran N.-A., Hanh D. T. M., Huong P. T. L., Dao Q.-D., Tu L. T., Nang H. X., Dao V.-D., , Inorganic Chemistry Communications Vol. 148, pp. 110301 (2023)
11. Hoang N. M., Ngoc N. T. B., Huong P. T. L., Huyen P. T. T., Duy D. Q., Dao V. D., Tu L. T., Journal of Fluorescence Vol. 4 (33), pp. 1359-1366 (2023).

ENHANCED MAGNETIC PROPERTIES OF LEAD-FREE FERROELECTRIC $Bi_{0,5}Na_{0,5}TiO_3$ VIA SOLID SOLUTIONS WITH PEROVSKITE Al*A*O_3 (*A* = Fe, Co, Ni, Mn)

Nguyen Phi Hung[1], Nguyen Dang Co[2], Han Ngoc Anh[1], Nguyen Hoang Thoan[1], Do Duc Tho[1], Dang Duc Dung[1,*]

[1]Multifunctional Ferroics Materials Lab., Faculty of Engineering Physics, Ha Noi University of Science and Technology, 1 Dai Co Viet road, Bach Mai, Ha Noi, Viet Nam
[2]Faculty of Engineering Physics and Nanotechnology, University of Engineering and Technology, Vietnam National University, Hanoi, 144 Xuan Thuy, Cau Giay, Ha Noi, Viet Nam

*Email: dung.dangduc@hust.edu.vn

Abstract:

Lead-free ferroelectric $Bi_{0,5}Na_{0,5}TiO_3$ (BNT) is considered a promising candidate to replace lead-based ferroelectrics such as $Pb(Zr,Ti)O_3$ (PZT) in modern electronic devices. Recent studies have shown that BNT can exhibit both ferroelectric and ferromagnetic behaviors at room temperature when doped with oxides possessing either the perovskite ABO_3 or spinel AB_2O_4 crystal structure. This study focuses on the synthesis and simulation of the effects of solid solution doping of Al*A*O_3 (*A* = Fe, Co, Ni, Mn) on the crystal structure and physical properties of BNT, with the aim of analyzing and elucidating the correlation between dopant concentration and the resulting structural and functional changes in the material.

Keywords: Multiferroic, ferroelectric, ferromagnetic, perovskite, spinel.

INTRODUCTION

Lead-free ferroelectric material $Bi_{0,5}Na_{0,5}TiO_3$ (BNT) was first reported by Smolenskii in 1960 [1]. BNT-based compounds are promising substitutes for lead-containing ferroelectrics such as $Pb(Zr,Ti)O_3$ (PZT) in modern electronic devices [2]. They combine excellent ferroelectric performance with a sustainable, lead-free composition, addressing growing concerns over health and environmental impacts.

Recent research focuses on multifunctional materials, with multiferroics combining ferroelectricity and ferromagnetism attracting attention for their potential in modern electronics [3]. Achieving both properties in a single material remains challenging because mechanisms for ferromagnetism often oppose those for ferroelectricity. Strategies to address this challenge include doping, combining ferroelectric and ferromagnetic phases (e.g., spinel and perovskite) or synthesizing new compounds. Recent studies show that the magnetic properties of lead-free ferroelectric BNT can be significantly enhanced at room temperature (RT) through doping with transition metals such as Fe, Co, Mn or Ni [4-7]. Another promising approach involves forming solid solutions between BNT and other perovskite-type *AB*O_3, such as $SrMnO_{3-\delta}$, $BaFeO_{3-\delta}$, $MgCoO_{3-\delta}$ [8-10]. In such solid solution systems, both the *A*- and *B*-site of the BNT perovskite lattice are simultaneously substituted, substantial improvement in magnetic properties.

In this research, the fabrication and simulation of the effects of solid-solution doping with perovskite Al*A*O_3 (*A* = Fe, Co, Ni, Mn) into the BNT crystal lattice. The objective is to investigate the changes in crystal structure and magnetic properties of the material as a function of doping concentration. Through this, the study aims to elucidate the mechanism underlying the emergence of magnetism in doped BNT.

EXPERIMENTAL

The fabrication procedures for pure BNT and Al*A*O_3-doped BNT samples are summarized in Fig. 1. The starting chemicals included bismuth nitrate ($Bi(NO_3)_3.5H_2O$), sodium nitrate ($NaNO_3$), and titanium isopropoxide ($C_{12}H_{28}O_4Ti$) as Bi, Na and Ti sources. The doping sources consisted of aluminum nitrate ($Al(NO_3)_3.9H_2O$), iron nitrate ($Fe(NO_3)_3.9H_2O$), cobalt nitrate ($Co(NO_3)_2.6H_2O$), nickel nitrate ($Ni(NO_3)_2.6H_2O$) and manganese nitrate ($Mn(NO_3)_2$, 50 % solution).

The solvent was prepared from acetylacetone ($CH_3COCH_2COCH_3$), acetic acid (CH_3COOH), and deionized water (DI-H_2O). First, CH_3COOH was

dissolved in DI-H_2O and stirred for 15 min to form solution D1. $Bi(NO_3)_3.5H_2O$ was added to D1 and stirred for about 1 h to obtain a transparent solution, designated D2. Then, $NaNO_3$ was added into D2 and stirred for about 1 h to form solution D3. Next, acetylacetone was added dropwise to D3, followed by gradual addition of the Ti precursor ($C_{12}H_{28}O_4Ti$) to obtain D4. Solution D4 was then stirred for 5 h to form a homogeneous sol, used for the synthesis of pure BNT. All solutions D1 through D4 were magnetically stirred at 100 rpm under RT conditions.

For the Al*A*O_3-doped samples (*A* = Fe, Co, Ni, Mn) the respective dopants were supplied from $Al(NO_3)_3.9H_2O$, $Fe(NO_3)_3.9H_2O$, $Co(NO_3)_2.6H_2O$, $Ni(NO_3)_2.6H_2O$, and $Mn(NO_3)_2$. The nitrate salts and the $Mn(NO_3)_2$ 50 % solution were added sequentially to solution D4 to obtain D5. Solution D5 was magnetically stirred at RT and 100 rpm for 4-5 h to form a homogeneous sol, which was then dried at 100 °C to produce a dry gel. The resulting gel was finely ground, pre-calcined at 400 °C for 2 h, and subsequently sintered at 900 °C for 4 h to form the crystalline phase, followed by natural cooling in the furnace, adapted from the procedure reported in [5].

Figure 1: Fabrication of pure BNT and Al*A*O_3-doped BNT samples via the wet-chemical method.

Structural, vibrational and magnetic properties were characterized by X-ray diffraction (XRD, Bruker D8 Advance), Raman spectroscopy (Renishaw inVia Raman Microscope), and a vibrating sample magnetometer (VSM, Lakeshore 7404), respectively.

RESULTS AND DISCUSSION

Figure 2a presents the XRD patterns of pure BNT and BNT doped with 3 mol. % Al*A*O_3 (*A* = Fe, Co, Ni, Mn) in the 2θ range of 20°-70°, with experimental data shown as black circles, fitted profiles from Rietveld refinement as red lines, and vertical blue bars indicating the Bragg positions of the BNT phase. Fig. 2b shows an enlarged view in the 2θ range of 31.5°-33.5° to compare the (012)/(110) diffraction peak doublet. All samples exhibit a single-phase rhombohedral perovskite structure (space group R3c) with no detectable secondary phases, confirming the absence of crystalline impurities. The shift in BNT diffraction peaks after Al*A*O_3 incorporation can be explained by the ionic radii of the dopant cations. According to Shannon, the ionic radii for six-fold coordination are: Al^{3+}-0.535 Å, Fe^{3+}/Fe^{2+}-0.645/0.78 Å, Co^{3+}/Co^{2+}-0.61/0.745 Å, Ni^{3+}/Ni^{2+}-0.60/0.69 Å, and Mn^{3+}/Mn^{2+}-0.645/0.83 Å, compared to Ti^{4+}-0.605 Å, while Bi^{3+} and Na^{+} (twelve-fold coordination) have radii of 1.36 Å and 1.39 Å, respectively [11]. Comparing these values, Al, Fe, Co, Ni, and Mn cations are more likely to substitute Ti sites; depending on whether the substituent's radius is larger or smaller than Ti^{4+}, the lattice expands or contracts, causing distortion and the observed XRD peak shifts.

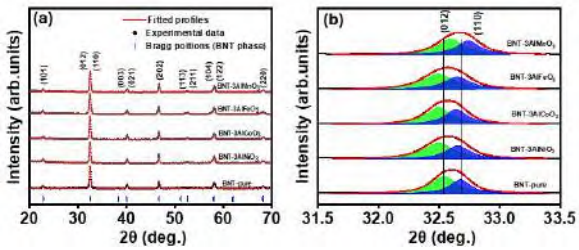


Figure 2: XRD patterns of pure BNT and BNT doped with 3 mol. % Al*A*O_3 (*A* = Fe, Co, Ni, Mn): (a) in the 2θ range of 20°-70° and (b) enlarged 2θ range of 31.5°-33.5°, highlighting the (012)/(110) diffraction peak doublet for comparison

To obtain a more detailed analysis of crystal structure parameters, the XRD data were refined using the Rietveld method, as shown by the red curve in Fig. 2(a). The diffraction peak profiles of all samples were modeled using the pseudo-Voigt function. The refinement results show that the (*a*,*c*) lattice parameters for BNT-pure (5.4914, 6.7425), BNT-3AlNiO_3 (5.4858, 6.7695), BNT-3AlCoO_3 (5.4862, 6.7625), BNT-3AlFeO_3 (5.4868, 6.7767), and BNT-3AlMnO_3 (5.4827, 6.7601). These results reveal variations in lattice constants induced by Al*A*O_3 incorporation.

The effect of Al*A*O_3 (*A* = Fe, Co, Ni, Mn) doping on the vibrational modes of the BNT lattice was examined via Raman spectra (Fig. 3). The overlap of vibrational modes is associated with the random distribution of Bi^{3+} and Na^{+} cations at the *A*-site of the perovskite structure [12, 13]. Overlapping modes in both pure BNT and Al*A*O_3-doped BNT were distinguished by Lorentzian fitting, yielding $R^2 > 0.99$.

Theoretical calculations for pure BNT show that TiO_6 octahedral vibrations occur in the range 246-401 cm^{-1}, while oxygen vibrations lie between 413-826 cm^{-1} [12]. Kreisel et al. reported TiO_6 octahedra activity near 540 cm^{-1} [13]. Variations in mode position and intensity arise from differences in ionic radius/mass between substituted Al, Fe, Co, Ni, and Mn cations and the Ti cation in the host lattice, as well as distortions related to [TiO_6] octahedra tilting. These results confirm the formation of the BNT-AlAO_3 (A = Fe, Co, Ni, Mn) solid solution and the random distribution of dopant cations within the BNT crystal lattice during the solid solution formation.

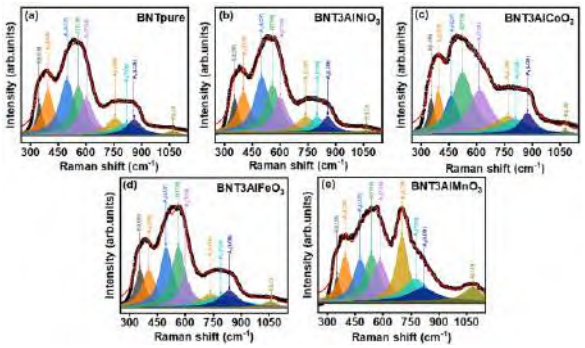


Figure 3: Raman scattering spectra of (a) pure BNT and 3 mol. % AlAO_3-doped BNT samples: (b) BNT-3AlNiO_3; (c) BNT-3AlCoO_3; (d) BNT-3AlFeO_3 and (e) BNT-3AlMnO_3

The M-H loops of pure BNT and BNT solid-solution doped with 3 mol. % AlAO_3 (A = Fe, Co, Ni, Mn) at RT are presented in Fig. 4. The M-H loop of pure BNT (Fig. 4a) shows an inverted S-shape, reflecting contributions from weak ferromagnetism from intrinsic defects (Bi, Na, or Ti vacancies) and diamagnetism from the empty Ti^{4+} electronic configuration [7, 8]. The remanent magnetization (M_r) and coercive field (H_C) of pure BNT are approximately 0.11 memu/g and 78 Oe, confirming a ferromagnetic state at RT. Upon AlAO_3 doping (Fig. 4b-e), the diamagnetic contribution decreases while the ferromagnetic signal strengthens, evident from the transition to a conventional S-shaped M-H loop. Among the doped samples, BNT-3AlCoO_3 exhibits magnetic saturation with the highest value (~8 memu/g), while BNT-3AlNiO_3 shows the lowest (~2.5 memu/g). BNT-3AlFeO_3 and BNT-3AlMnO_3 remain unsaturated, with maximum magnetization of ~7 and ~6 memu/g, respectively. M_r and H_C for doped samples range 0.23-0.55 memu/g and 65-123 Oe, indicating enhanced ferromagnetic ordering at room temperature.

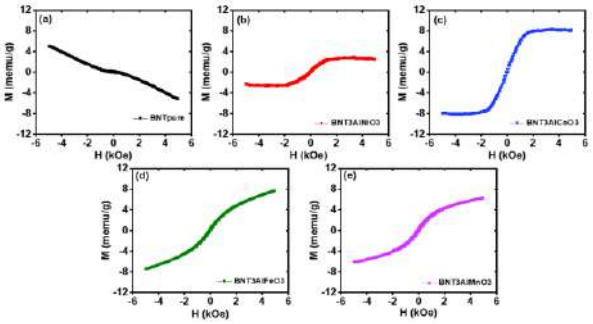


Figure 4: M-H loops of (a) pure BNT and 3 mol. % AlAO_3-doped BNT samples: (b) BNT-3AlNiO_3; (c) BNT-3AlCoO_3; (d) BNT-3AlFeO_3; (e) BNT-3AlMnO_3

The enhanced ferromagnetism observed in BNT doped with AlAO_3 (A = Fe, Co, Ni, Mn) is attributed to the random incorporation of Al, Fe, Co, Ni, and Mn cations into the host lattice. The ferromagnetic behavior primarily originates from interactions between Ni, Co, Fe, and Mn cations mediated by oxygen vacancies (denoted as O^{2-}), specifically via $A^{2+/3+}$-O^{2-}-$A^{2+/3+}$ pairs (F-center interactions), as reported in single transition-metal-doped BNT systems [4-7].

Within BNT's octahedral crystal field, the 3d orbitals of Ni, Co, Fe, and Mn split into two e_g and three t_{2g} levels as illustrated in Fig. 5, where Fig. 5a shows the high-spin (HS) configurations of $Ni^{2+/3+/4+}$, $Co^{2+/3+/4+}$, $Fe^{2+/3+}$, $Mn^{2+/3+/4+}$ and Fig. 5b corresponds to the low-spin (LS) configurations. The magnetic contributions of these cations depend on their spin states. The largest moments occur for Ni^{3+} ($3d^7 4s^0$), Co^{4+} ($3d^5 4s^0$), Fe^{3+} ($3d^5 4s^0$), and Mn^{2+} ($3d^5 4s^0$) in HS states, contributing 3/2 μB/Ni, 5/2 μB/Co, 5/2 μB/Fe and 5/2 μB/Mn, respectively. Conversely, the smallest contributions arise from cations in LS states: Ni^{4+} ($3d^6 4s^0$), Co^{3+} ($3d^6 4s^0$) and Fe^{2+} ($3d^6 4s^0$) are nearly magnetically inactive, and Mn^{2+} ($3d^5 4s^0$) contributes a reduced moment of 1/2 μB/Mn.

This diversity in spin states and valence leads to complex magnetic moments depending on the $A^{2+/3+}$-O^{2-}-$A^{2+/3+}$ interactions (A = Fe, Co, Ni, Mn). The Fe^{3+}(HS)-O^{2-}-Fe^{3+}(HS) and Mn^{2+}(HS)-O^{2-}-Mn^{2+}(HS) pairs produce the strongest moments, whereas Fe^{2+}(LS)-O^{2-}-Fe^{2+}(LS) and Co^{3+}(LS)-O^{2-}-Co^{3+}(LS) are nearly nonmagnetic. Mixed-valence interactions among A^{2+}/A^{3+} cations generate intermediate moments, resulting in complex magnetic behavior.

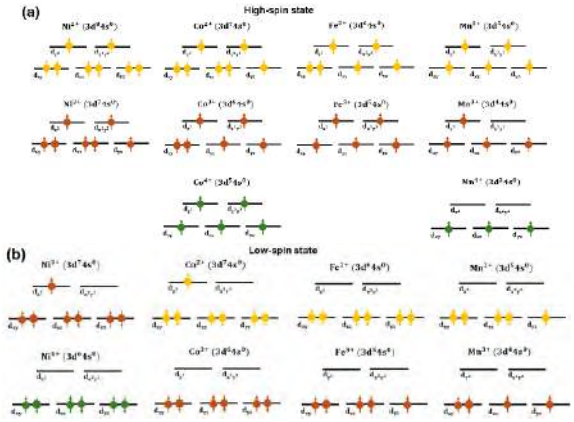


Figure 5: Possible spin configurations of $Ni^{2+/3+/4+}$, $Co^{2+/3+/4+}$, $Fe^{2+/3+}$ and $Mn^{2+/3+/4+}$ ions in an octahedral crystal field with: (a) high-spin configurations and (b) low-spin configurations

Furthermore, sodium vacancies induced by Al^{3+} substitution at Na^{+} site, contribute uncompensated magnetic moments, oxygen vacancies also promote Ti^{4+} reduction to Ti^{3+}/Ti^{2+}, enhancing magnetization via localized moments [14]. Valence transformations such as $A^{3+} + Ti^{3+} \rightarrow A^{2+} + Ti^{4+}$ (A = Fe, Co, Ni, Mn) alter the number of F-center interactions and Ti^{3+} ion, modulating overall magnetic moment [15-17].

CONCLUSION

XRD and Raman analyses confirmed that $AlAO_3$ formed a well-defined solid solution with the BNT lattice. Magnetic hysteresis measurements revealed enhanced ferromagnetic properties, with the M-H loop transforming from an inverted S-shape to a typical S-shaped profile. The complex ferromagnetic behavior in $AlAO_3$-doped BNT is attributed to indirect interactions among Fe, Co, Ni and Mn cations mediated by oxygen vacancies, along with Al substitution and Ti valence changes induced by charge imbalance. These findings provide insights into the ferromagnetic behavior of lead-free ferroelectric materials formed via solid-solution doping with perovskite.

Acknowledgement: This work was supported by The Ministry of Education and Training, Viet Nam, under project number B2024.BKA.25. This research is funded by Hanoi University of Science and Technology (HUST) under project number T2024-PC-011.

References

1. G. Smolensky, Phys. Solid State, 2, 2651 (1961).
2. A.M. Balakt, C.P. Shaw, Q. Zhang, J. Alloys Compd., 709, 82 (2017).
3. N.A. Spaldin, Proc. R. Soc. A, 476, 20190542 (2020).
4. D.D. Dung, N.B. Doan, N.Q. Dung, N.H. Linh, L.H. Bac, L.T.H. Thanh, N.N. Trung, N.V. Duc, L.V. Cuong, D.V. Thiet, S. Cho, J. Supercond. Novel Magn., 32, 3011 (2019).
5. D.D. Dung, N.B. Doan, N.Q. Dung, L.H. Bac, N.H. Linh, L.T.H. Thanh, D.V. Thiet, N.N. Trung, N.C. Khang, T.V. Trung, N.V. Duc, J. Sci.: Adv. Mater. Devices, 4, 584 (2019).
6. D.D. Dung, N.Q. Dung, N.B. Doan, N.H. Linh, L.H. Bac, N.N. Trung, N.V. Duc, L.T.H. Thanh, L.V. Cuong, D.V. Thiet, S. Cho, J. Supercond. Novel Magn., 33, 911 (2020).
7. L.T.H. Thanh, N.B. Doan, L.H. Bac, D.V. Thiet, S. Cho, P.Q. Bao, D.D. Dung, Mater. Lett., 186, 239 (2017).
8. D.D. Dung, N.T. Hung, D. Odkhuu, Sci. Rep., 9, 18186 (2019).
9. D.D. Dung, N.H. Lam, N.A. Duc, N.N. Trung, N.V. Duc, N.T. Hung, Y.S. Kim, D. Odkhuu, Sci. Rep., 11, 8908 (2021).
10. D.D. Dung, N.T. Hung, J. Supercond. Novel Magn., 33, 1249 (2020).
11. R.D. Shannon, Acta Crystallogr. A, 32, 751 (1976).
12. M.K. Niranjan, T. Karthik, S. Asthana, J. Pan, U.V. Waghmare, J. Appl. Phys., 113, 194106 (2013).
13. J. Kreisel, A.M. Glazer, J. Phys.: Condens. Matter, 12, 9689 (2000).
14. L. Ju, C. Shi, L. Sun, Y. Zhang, H. Qin, J. Hu, J. Appl. Phys., 116, 083909 (2014).
15. C. Chatzichristodoulou, P. Norby, P.V. Hendriksen, M. B. Mogensen, J. Electroceram., 34, 100 (2015).
16. V. Schmitt, F. Raether, J. Eur. Ceram. Soc., 34, 15 (2014).
17. H. Barroux, T. Jiang, C. Paul, F. Massuyeau, R. Génois, E.E. Gordon, M.H. Whangbo, S. Jobic, R. Gautier, Chem. Eur. J., 23, 2998 (2017).

NGHIÊN CỨU CẤU TRÚC CHUYỂN ĐỔI PHÂN CỰC SÓNG DẢI RỘNG VÙNG DƯỚI 30 GHZ ĐỊNH HƯỚNG ỨNG DỤNG CHO ANTEN VI DẢI

Trần Mạnh Cường[1,*], Nguyễn Thị Thúy[1], Phạm Văn Điện[1], Kiều Quang Duy[1], Vũ Duy Chiến[1], Vũ Đình Lãm[2], Phạm Văn Hải[1]

[1]Khoa Vật lý, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội, Nhà C, 136 Xuân Thủy, Cầu Giấy, Hà Nội
[2]Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam,
Số 18 Hoàng Quốc Việt, Nghĩa Đô, Hà Nội

Email: tmcuong@hnue.edu.vn

Tóm tắt:

Trong bài viết này, chúng tôi nghiên cứu tính toán sự chuyển đổi phân cực của sóng điện từ sau khi phản xạ trên bề mặt cấu trúc vật liệu biến hóa của một cấu trúc tối ưu đa vành vuông cắt đã tối ưu, sau đó cấu trúc này được tích hợp nhằm cải tiến hiệu suất hoạt động của anten vi dải (patch). Để đánh giá hiệu suất chuyển đổi phân cực tuyến tính ở chế độ sóng phản xạ, có thể sử dụng tỉ lệ chuyển đổi phân cực (Polarization Conversion Ratio - PCR). PCR trong chế độ phản xạ và kết quả cho thấy sự hoạt động ổn định với độ chuyển đổi cao tới 90 % trên một dải rộng tới 20 GHz, cấu trúc này được áp dụng cho anten vi dải và cho thấy cải thiện tốt hiệu năng của anten cả về dải thông và độ tăng ích.

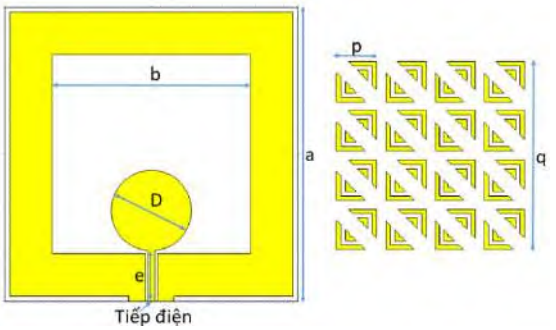
Từ khóa: PCR,PRS, chuyển đổi phân cực, độ định hướng.

GIỚI THIỆU

Vật liệu meta hay còn có tên là vật liệu biến hóa hiện nay có nhiều ứng dụng nhằm nâng cao hiệu quả hoạt động của anten [2-13]. Bề mặt meta có thể xoay phân cực sóng hay còn gọi là PRS (bề mặt xoay phân cực/polarization-rotating surface) là một loại cấu trúc siêu bề mặt (metasurface) được thiết kế để thay đổi trạng thái phân cực của sóng điện từ khi chúng đi qua hoặc phản xạ trên bề mặt đó, cấu trúc này thường được tạo thành từ các phần tử kim loại nhỏ, được sắp xếp theo một dạng tuần hoàn hình học. Anten patch hay anten mạch dải hiện nay có ứng dụng rất nhiều đặc biệt là cho các thiết bị truyền thông không dây [1-6]. Trong nghiên cứu này, chúng tôi tìm cách tích hợp một bề mặt PRS vào cấu trúc anten, điều này có thể giúp anten chuyển đổi được dạng phân cực sóng LPC (dạng tuyến tính) thành phân cực mong muốn và tăng hiệu suất của độ lợi và độ định hướng, có tác dụng tốt cho các ứng dụng truyền thông.

KẾT QUẢ ANTEN ĐƠN

Thiết kế anten: Trước tiên, anten được xác đinh hoạt động trong vùng dưới 30 GHz, là phù hợp với các thiết bị hiện đại. Nghiên cứu sau đó tập trung vào vùng 2,4-3 GHz là vùng hoạt động phổ biến hiện nay của các thiết bị viễn thông không dây. Anten mạch dải được thiết kế là anten mạch dải dạng tấm, tiếp điện bằng cáp dẫn với kích thước được tính theo [1] ở tần số 2,4 GHz. Kích thước và cấu tạo anten được cho trên Hình 1. Kích thước và dạng bề mặt meta cũng được cho trong Hình 1 và Bảng 1.

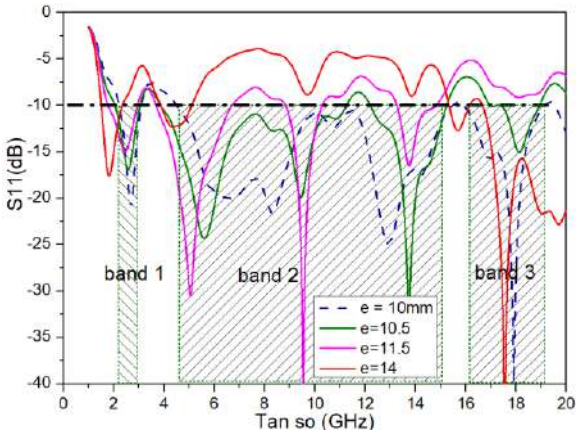


Hình 1. Thiết kế anten nhìn từ trên xuống và bề mặt meta PRS áp dụng cho anten

Điều kiện biên trong nghiên cứu của anten là không gian mở (open space) chỉ thị rằng anten sẽ bức xạ ra toàn bộ vùng cho phép; ống dẫn sóng dạng microstrip được kết hợp làm đường dẫn tiếp điện cho anten tại lối vào của miếng patch. Khoảng cách e của tiếp điện được chúng tôi tối ưu, kết quả về hệ số phản xạ được cho trên hình 2. Có thể thấy với e = 10 mm sẽ có S11 là tối ưu vùng dưới -10 dB và anten hoạt động tốt trên toàn dải (band 1, band 2, band 3). Trong đó, band 1 là dải 2,4-3 GHz và được khảo sát nhằm áp dụng bề mặt phân cực. Các dải khác hoàn toàn phù hợp để làm việc ở các tần số lớn hơn.

Bảng 1. Thông số kĩ thuật của anten thiết kế (mm).

a	b	D	e	p	q
62	42	7.6	10	6	30

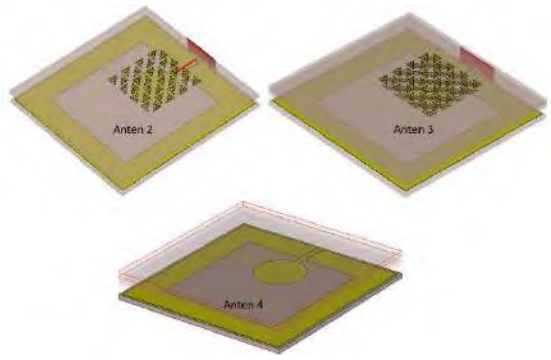


Hình 2. Hệ số phản xạ của anten với các dây tiếp điện khác nhau

KẾT QUẢ ANTEN ÁP DỤNG PRS

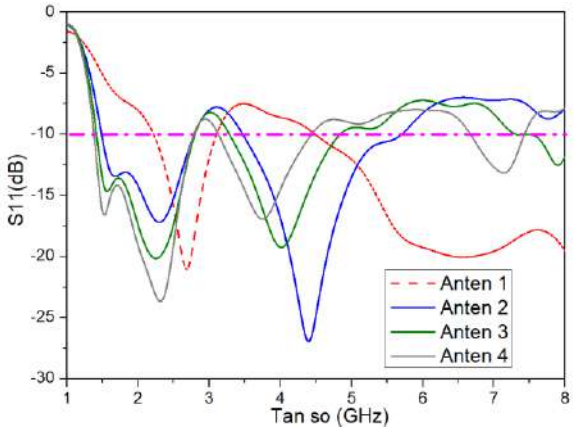
Bề mặt được tích hợp vào anten dựa trên nguyên lý của bộ cộng hưởng nhằm giúp tăng độ lợi (Gain): bề mặt xoay phân cực được chúng tôi sử dụng như một lớp phản xạ phía trên anten patch, giúp tạo cấu hình như một anten Fabry-Perot (Fabry-Perot antenna). Cấu trúc này có thể tạo ra nhiều lần phản xạ giữa anten patch và bề mặt, từ đó tăng hiệu quả bức xạ và độ lợi của anten.

Cấu trúc PRS trên cho thấy có hệ số chuyển đổi phân cực đạt hiệu quả cao lên tới trên 80 % mà chúng tôi không giới thiệu ở đây, trong vùng 2-20 GHz do đó có vùng nghiên cứu lân cận 2,4 GHz. Trong nghiên cứu này, chúng tôi xét 3 trường hợp trong đó tích hợp lần lượt 1, 2 và 3 lớp PRS vào tạo ra anten dạng buồng cộng hưởng như Hình 3. Các bề mặt PRS được đặt phía trên anten patch và cách anten một khoảng xấp xỉ 2 lần chiều dày đế, tương đương $\lambda_{2.4}/40$.

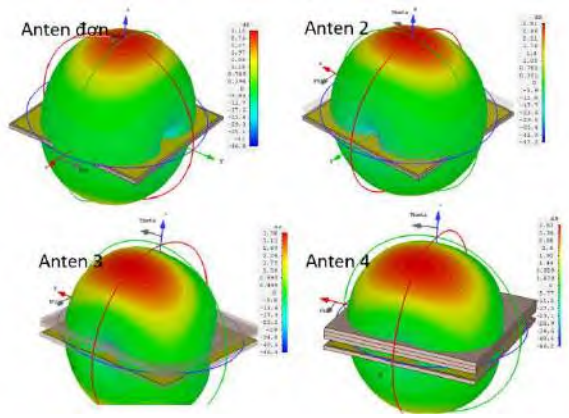


Hình 3. Các cấu trúc anten tích hợp các lớp chuyển đổi phân cực.

Kết quả về độ phản xạ cho thấy trên Hình 4, với anten 1 là anten đơn thông thường và anten 2, 3, 4 là các anten tích hợp PRS; Vùng làm việc quanh dải 2,4 GHz đã được mở rộng hơn và có băng thông cao hơn thông thường, xét trong dải trên hình là 1,5-3 GHz. Khi tăng số lớp PRS cho thấy độ sâu S11 cũng tăng và đạt cao nhất với cấu trúc có 3 lớp.



Hình 4. Hệ số phản xạ anten đơn và anten tích hợp



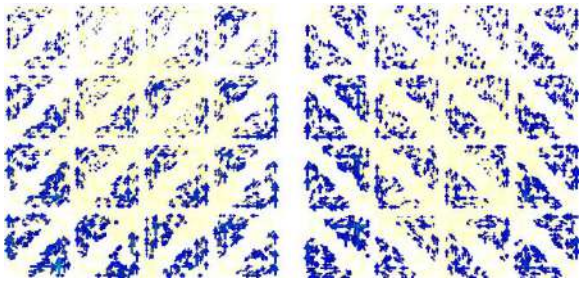
Hình 5. Đồ thị bức xạ của các anten tại tần số 2,4 GHz

Hình 5 thể hiện kết quả đồ thị bức xạ không gian của anten quan sát tại tần số 2,4 GHz. So sánh với anten thường thì gain bức xạ của anten metamaterials tích hợp đã tăng lên lớn nhất là 0,7 dB với anten có 3 lớp PRS và độ rộng dải tần tương ứng cũng tăng từ 0,2-1,2 GHz như trên. Các quan sát khác không giới thiệu tại đây tại các tần số cao hơn như 4-5 GHz hoặc 10 GHz đều cho thấy anten tích hợp đều đạt độ tăng ích cao hơn 1-2 dB. Như vậy, anten metamaterials tích hợp PRS cho thấy có thể đáp ứng tốt yêu cầu đặt ra là tăng gain bức xạ và mở rộng dải tần làm việc của anten.

Chúng tôi cũng so sánh hiệu năng của anten với một số kết quả đã xuất bản, như trong Bảng 2. Anten đề xuất đã cho thấy sở hữu các đặc tính khá vượt trội về dải làm việc, băng thông, giá trị độ lợi; ngoài ra anten còn cho thấy cấu trúc đa lớp của anten cũng có thể thuận lợi cho quá trình tích hợp vào hệ thống.

Bảng 2: So sánh hiệu năng của anten với các nghiên cứu trước

Ref.	Tần số (GHz)	Kích thước (mm^2)	Gain (dB)	Dải thông (%)
[4]	0,9; 2,4	33,8	-30	16
[3]	2,4	8	-18	16,6
[11]	14	8	-	7
Bài báo NC	2, 4; 4-14; 16-19	62	> 3,5	40; 90; 18



Hình 6. Mật độ dòng điện mặt trên 2 lớp PRS của anten 2

Hình 6 giới thiệu dòng điện mặt quan sát tại tần số 2,4 GHz với anten 2; quan sát cho thấy do cách sắp xếp của các ô cơ sở trên 2 lớp đã được xoay lệch góc 90^o, do đó dòng điện có xu hướng dao động ngược nhau giữa mặt trên và mặt dưới, dẫn tới chuyển đổi phân cực hiệu quả và tăng độ bức xạ của anten do đạt điều kiện phản xạ cộng hưởng phù hợp.

KẾT LUẬN

Nghiên cứu này đã thu được một số kết quả như sau:

- Đã thiết kế được anten làm việc ở khoảng tần số 2,4-20 GHz và mô phỏng hoạt động của anten với hệ số phản xạ S11 và tăng ích đạt yêu cầu dưới -30 dB.

- Đã thiết kế được mô hình bề mặt PRS có hệ số chuyển đổi cao trong vùng làm việc.

- Đã thiết kế anten tích hợp làm việc ở tần số dải 2,4 GHz. Kết quả thu được là băng thông tăng và gain bức xạ của anten metamaterial tăng lên 0,7-1,5 dB so với anten thường.

Lời cảm ơn: Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển khoa học và công nghệ Quốc gia (NAFOSTED) trong đề tài mã số 103.02-2021.120

Tài liệu tham khảo

1. C. Balanis, John Wiley & Sons, New York, pp. 811-843 (1997).
2. J. Bonache, I. Gil, J. Garcia-Garcia, and F. Martin, IEEE Trans. Microwave Theory Tech. 54, 265 (2006)
3. D. Nguyen and C. Seo. IEEE Access, 9, 111 890-111 898 (2021).
4. S. Ahlawat, V. Kaim, B. K. Kanaujia, N. Singh, K. Rambabu, S. P.Singh, and A. Lay-Ekuakille. IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement, 71, 1-10 (2022).
5. T.M. Cuong, H. Ouslimani, G. Guida, A. Priou, H. Teillet and J.P. Daden, PIERS (2008).
6. T.M. Cuong, H. Hafdallah Ouslimani and A.C. Priou , PIERS (2011).
7. T.M. Cuong, H. Hafdallah-Ouslimani, L. Zhou, A.C. Priou, H. Teillet, J.Y. Daden, and A. Ourir, Progress In Electromagnetics Research C, pp. 217-229 (2010).
8. G. Dolling, M. Wegener, C.M. Soukoulis, S. Linden, Opt. Lett. 32, 53 (2006).
9. R. Garg, P. Bhartia, I.J. Bahl and A. Ittipiboon, Artech House (2001).
10. H.O. Habiba, Lu Yang Zhou, Cuong Tran, Alain Priou, Olivier Maas, Hervé Teillet and Jean Yves Daden. Design of Metamaterial Antennas for Low and High Operational Frequency, 26th Army science conference, USA, (2008).
11. H. Ye, Y. Zhang, Optics Express, vol. 32, pp. 7103-7115 (2024).
12. S.A.A. Shah, I.A. Shah, S. Hayat, H. Yoo, IEEE Trans. Antennas Propag. 568 (2024).
13. T. Shaw, B. Mandal, G. Samanta, et al.. Sci Rep 14, 19688 (2024).

NGHIÊN CỨU MÀNG MỎNG NiFe CÓ THÀNH PHẦN DỊ HƯỚNG TỪ BIẾN THIÊN THEO CHIỀU DÀY

Nguyễn Văn Tuấn[1], Nguyễn Khắc Bình[2], Đỗ Thị Hồng[2], Hồ Anh Tâm[2], Đỗ Thị Hương Giang[2,*]

[1]Khoa Hóa-Lý kỹ thuật, Học viện Kỹ thuật Quân sự, Số 236 Hoàng Quốc Việt, Nghĩa Đô, Hà Nội
[2]Khoa Vật lý Kỹ thuật và Công nghệ nano, Trường Đại học Công nghệ, Đại học Quốc gia Hà Nội, Số 144 Xuân Thủy, Cầu Giấy, Hà Nội

*Email: giangdth@vnu.edu.vn

Tóm tắt:

Gần đây, nhiều nỗ lực đã được thực hiện nhằm phát triển các vật liệu từ mới thông qua việc điều chỉnh cấu trúc lớp vật liệu từ bằng các phương pháp như bắn phá ion, chiếu xạ bằng xung điện từ. Đặc trưng chung của các phương pháp này là sự biến đổi không gian của thành phần dị hướng từ trong vật liệu. Trong nghiên cứu này, chúng tôi đề xuất một phương pháp mới để chế tạo màng mỏng NiFe có thành phần dị hướng từ biến thiên theo chiều dày, sử dụng kỹ thuật phún xạ magnetron cải tiến. Kết quả khảo sát dưới tác dụng của từ trường đặt vuông góc và song song với mặt phẳng màng mỏng cho thấy màng NiFe với thành phần biến thiên theo chiều dày thể hiện lực kháng từ và tỷ số $M_r/M_{0.5T}$ nằm giữa giá trị tương ứng của màng mỏng Ni và Fe đơn thành phần. Hơn nữa, màng mỏng có thành phần biến thiên này sở hữu tính chất từ chuyển tiếp (lai hóa) giữa hai màng đơn thành phần. Cụ thể, lực kháng từ giảm từ 95 Oe đối với màng Ni xuống còn 44 Oe ở màng FeNi biến thiên, và tiếp tục giảm xuống 19 Oe ở màng Fe; đồng thời, tỷ số $M_r/M_{0.5T}$ tăng từ 0,88 lên 0,92 và đạt 0,94 tương ứng. Việc mô tả trật tự từ ở cấp độ vi mô trong quá trình từ hóa là rất khó khăn khi sử dụng các phương pháp khảo sát truyền thống. Trong bối cảnh này, mô phỏng vi từ được xem là công cụ mạnh mẽ để nghiên cứu cấu trúc từ ở cấp độ nano. Phương pháp này đã được áp dụng thành công nhằm giải thích sự thay đổi tính chất từ của màng mỏng NiFe có thành phần biến thiên thông qua phân tích cấu trúc đômen dưới các điều kiện kích thích khác nhau. Do đó, phương pháp nghiên cứu, chế tạo và khảo sát màng mỏng có thành phần biến thiên theo chiều dày mở ra hướng đi mới trong việc hiểu sâu sắc cơ chế vật lý của các vật liệu từ mới, đồng thời định hướng ứng dụng tiềm năng của các vật liệu này trong nhiều lĩnh vực khoa học và công nghệ.

Từ khóa: Mô phỏng vi từ, màng mỏng từ tính, màng mỏng có thành phần biến thiên.

GIỚI THIỆU

Hợp kim niken-sắt (NiFe) từ lâu đã được sử dụng rộng rãi như một vật liệu từ mềm nhờ các đặc tính nổi bật như độ kháng từ thấp, độ từ thẩm cao và khả năng chống ăn mòn tốt [1, 2]. Các màng mỏng NiFe, đặc biệt với thành phần gần với permalloy, đóng vai trò quan trọng trong nhiều ứng dụng như đầu đọc hay ghi từ tính, cảm biến từ và các thiết bị spintronic [3, 4]. Tính chất từ của các màng này có thể được điều chỉnh không chỉ thông qua thành phần và vi cấu trúc mà còn bằng cách tạo ra sự biến thiên thành phần vật liệu theo chiều dày màng. Những thành phần biến thiên này cung cấp bậc tự do bổ sung trong việc điều khiển dị hướng, tương tác trao đổi và quá trình từ hóa, từ đó mở ra tiềm năng tối ưu hóa tính năng vật liệu cho các hệ thống từ và spintronic tiên tiến [5]. Cụ thể, thay đổi thành phần liên tục làm giảm thiểu tối đa ứng suất nội tại, cũng như thay đổi liên tục dị hướng từ từ đó nâng cao dải hoạt động, độ ổn định trong các cảm biến cũng như dẫn hướng và điều khiển sóng spin trong ứng dụng spintronics.

Việc chế tạo các màng có thành phần biến thiên có thể thực hiện được nhờ các kỹ thuật bốc bay hiện đại [4]. Trong đó, phún xạ magnetron cho phép kiểm soát chính xác các tham số lắng đọng như công suất tác động lên bia, vị trí đế và tốc độ lắng đọng để đạt được thành phần biến thiên theo chiều dày. Khác với cấu trúc đa lớp có ranh giới rõ rệt, các biến thiên liên tục này có thể làm thay đổi bức tranh năng lượng của quá trình hình thành các đômen từ và quá trình đảo từ theo những cách khác nhau. Tuy nhiên, việc khảo sát thực nghiệm đối với các màng có thành phần biến thiên thường gặp nhiều thách thức, do đòi hỏi khả năng phân giải sự biến thiên thành phần hóa học ở thang nano cũng như phân tách rõ ảnh hưởng của sự biến thiên khỏi các yếu tố khác như khuyết tật, kích thước hạt hoặc độ nhám bề mặt.

Mô phỏng vi từ, mang lại công cụ hữu ích bổ trợ cho thực nghiệm, cho phép đánh giá có hệ thống ảnh hưởng của thành phần biến thiên lên các tham số từ học cục bộ như độ từ hóa bão hòa, hằng số tương tác trao đổi và dị hướng hiệu dụng. Bằng cách kết hợp mô phỏng với các phép đo thực nghiệm, có thể đạt được cái nhìn toàn diện hơn về cơ chế từ hóa trong màng có thành phần biến thiên, qua đó xây dựng được các tham số tương quan trong việc kiểm

soát thành phần ở thang nguyên tử và tính chất từ học ở cấp độ vĩ mô.

Mặc dù NiFe là hệ vật liệu có tầm quan trọng công nghệ lớn, nhưng cho đến nay vẫn còn thiếu những nghiên cứu kết hợp đồng thời giữa chế tạo thực nghiệm các màng mỏng biến thiên và mô phỏng quá trình từ hóa. Đa số công trình trước đây tập trung vào NiFe có thành phần đồng nhất hoặc cấu trúc đa lớp rời rạc, trong khi các màng có biến thiên liên tục ít được chú ý hơn. Việc làm sáng tỏ vai trò của thành phần biến thiên là cần thiết cho sự phát triển của các thiết bị thế hệ mới, thường yêu cầu một số tính chất đặc biệt nào đó.

Trong nghiên cứu này, chúng tôi tiến hành khảo sát kết hợp thực nghiệm và mô phỏng vi từ đối với màng mỏng NiFe có thành phần biến thiên theo chiều dày. Các màng được chế tạo bằng phương pháp phún xạ magnetron ở nhiệt độ phòng và đặc trưng bằng phép đo từ kế mẫu rung VSM. Đồng thời, mô phỏng vi từ với các tham số vật liệu phụ thuộc thành phần được thực hiện để phân tích ảnh hưởng của sự biến thiên thành phần đến cấu trúc đômen và cơ chế đảo từ. Việc tích hợp giữa thực nghiệm và mô phỏng cho phép xây dựng cái nhìn toàn diện về cơ chế chi phối đáp ứng từ của màng NiFe biến thiên, đồng thời đưa ra định hướng thiết kế cho các ứng dụng trong công nghệ từ và spintronic tiên tiến.

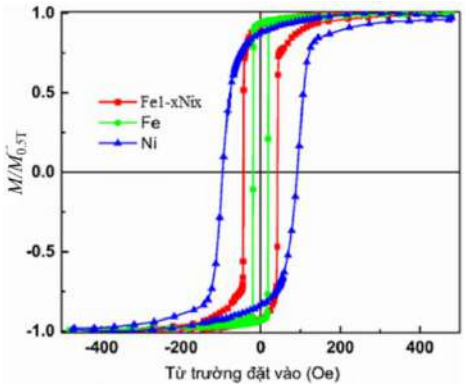
THỰC NGHIỆM

Hình 1: Khối servo được sử dụng để đóng mở màn chắn theo điều khiển bên ngoài để chế tạo màng từ có thành phần biến thiên

Ba mẫu màng mỏng từ có bề dày khoảng 100 nm, gồm Ni, Fe và NiFe với thành phần biến thiên theo chiều dày, được chế tạo trên đế Si bằng hệ phún xạ AJA ATC 2000-F (áp suất cơ sở 5×10^{-6} torr) tại Trường Đại học Công nghệ, Đại học Quốc gia Hà Nội. Do bề mặt Si tồn tại lớp oxit tự nhiên, cấu trúc màng được thiết kế dạng Si/Ta/Màng từ/Ta để ngăn khuếch tán và bảo vệ lớp từ tính. Chiều dày lớp màng được kiểm soát thông qua thời gian chế tạo mẫu cho hai bia Ni và Fe với tốc độ trung bình mỗi súng phún xạ vào cỡ 0,9 nm/phút [6].

Để chế tạo màng NiFe có thành phần biến thiên, các màn chắn được điều khiển độc lập bằng hệ thống microservo kết nối Arduino, cho phép đóng mở chính xác theo thời gian đã lập trình (Hình 1). Sau khi lắng đọng lớp Ta, quá trình phún xạ đồng thời từ hai bia Ni và Fe được tiến hành với công suất 84 W, áp suất 2,0 mtorr trong khí Ar. Trong đó, shutter 1 mở hoàn toàn trong 2 s rồi đóng dần trong 60 phút, đồng thời shutter 2 mở dần trong cùng khoảng thời gian, tạo ra sự biến thiên thành phần Ni-Fe theo chiều dày. Với màng Ni hoặc Fe thuần, màn chắn của nguồn tương ứng được mở liên tục. Do đó, công thức của màng biến thiên được ước lượng trung bình khoảng Ni_5Fe_5. Tính chất từ của các mẫu được đo bằng thiết bị VSM, LakeShore 7404, USA.

Để phân tích cơ chế đảo từ và cấu trúc đômen của màng NiFe biến thiên thành phần, phần mềm mô phỏng vi từ Mumax[3] được sử dụng [7, 8]. Bằng cách giải phương trình Landau-Lifshitz-Gilbert, trạng thái từ hóa dưới tác động của từ trường ngoài được khảo sát. Màng mỏng được chia lưới bằng phương pháp sai phân hữu hạn với kích thước ô 2 nm, nhỏ hơn chiều dài đặc trưng của NiFe, nhằm đảm bảo độ tin cậy mô phỏng. Các thông số vật liệu dùng trong mô phỏng gồm độ từ hóa bão hòa M_s, hằng số trao đổi A_{ex}, và hằng số dị hướng từ K_1. Giá trị M_s, A_{ex} và K_1 lần lượt là 0,48 MA/m, 5 pJ/m và 10 kJ/m^3 đối với Ni; 1,07 MA/m, 13 pJ/m và 0,1 kJ/m^3 đối với Fe [9]. Màng NiFe biến thiên được mô hình hóa gồm 15 lớp con, trong đó M_s, A_{ex} và K_1 thay đổi tuyến tính theo thành phần Ni-Fe.

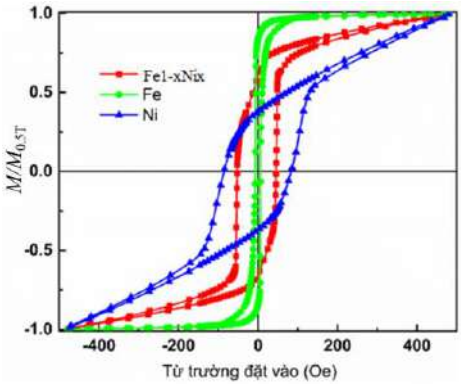


Hình 2: Đường cong tỷ đối *M*(*H*) của ba màng theo phương song song với mặt phẳng màng

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Hình 2 trình bày đường cong từ trễ *M*(*H*) tỷ đối của ba mẫu màng Ni, NiFe biến thiên và Fe khi đặt từ trường ngoài song song với mặt phẳng màng. Kết quả cho thấy cả ba mẫu đều đạt trạng thái bão hòa từ ở khoảng 200 Oe, phản ánh đặc tính từ mềm điển hình. So sánh tỷ số từ dư với từ độ tại 5000 Oe

($M_r/M_{0.5T}$) cho thấy giá trị tăng từ 0,88 ở màng Ni lên 0,94 ở màng Fe. Đồng thời, lực kháng từ H_c biến thiên rõ rệt, 95 Oe đối với Ni, giảm xuống 44 Oe ở NiFe biến thiên, và còn 19 Oe ở Fe. Các kết quả này khẳng định màng Fe thể hiện đặc tính từ mềm vượt trội nhất, trong khi màng NiFe biến thiên có tính chất trung gian giữa Ni và Fe, phản ánh bản chất lai hóa của cấu trúc có thành phần biến thiên liên tục.



Hình 3: Đường cong tỷ đối $M(H)$ của ba màng theo phương vuông góc với mặt phẳng màng

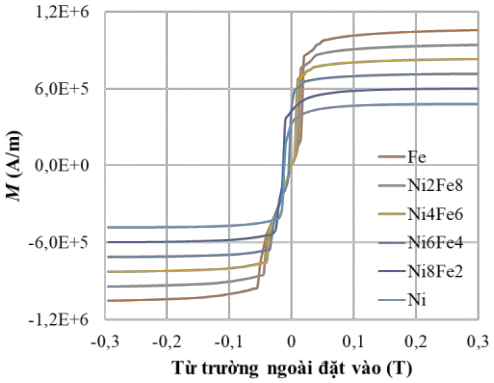
Hình 3 mô tả đường cong $M(H)$ khi từ trường ngoài được đặt vuông góc với mặt phẳng màng. Đối với màng Ni, H_c gần như không thay đổi so với trường hợp đo song song, song tỷ số $M_r/M_{0.5T}$ giảm mạnh xuống dưới 0,5. Sự gia tăng từ độ ở vùng trường lớn hơn 200 Oe phản ánh ảnh hưởng của nền Si đến quá trình từ hóa. Việc H_c gần như không đổi theo cả hai hướng đo cho thấy màng Ni có đặc tính gần đẳng hướng. Trái lại, màng Fe thể hiện sự suy giảm đáng kể H_c từ 19 Oe xuống 7 Oe (~60 %) và $M_r/M_{0.5T}$ còn 0,85. Với màng NiFe biến thiên, H_c đạt 52 Oe khi đo vuông góc, cao hơn giá trị 44 Oe khi đo song song, cho thấy tính chất gần đẳng hướng với đáp ứng gần như đồng nhất theo hai hướng đo.

Bảng 1: Sự phụ thuộc của H_c, M_r/M_s, và M_s vào thành phần màng mỏng trong mô phỏng

Màng	H_c (Oe)	M_r/M_s	M_s (MA/m)
Fe	0	0,010	1,06
Ni_2Fe_8	0	0,011	0,94
Ni_4Fe_6	0	0,013	0,83
Ni_6Fe_4	40	0,630	0,72
Ni_8Fe_2	135	0,709	0,60
Ni	120	0,683	0,48

Từ các kết quả trên thấy rằng, màng NiFe biến thiên thể hiện đặc tính lai hóa và trung gian giữa hai vật liệu thành phần Ni và Fe. Điều này chứng tỏ đã chế tạo thành công màng có thành phần biến thiên theo chiều dày.

Hình 4 trình bày các đường cong khử từ (tương ứng với một nửa đường cong $M(H)$) của các lớp màng mỏng thành phần trong hệ NiFe có thành phần biến thiên. Trong đó, chỉ số dưới biểu thị phần trăm hàm lượng Ni và Fe trong màng, ví dụ, ký hiệu Ni_2Fe_8 tương ứng với màng chứa 20 % Ni và 80 % Fe. Kết quả mô phỏng cho thấy, khi hàm lượng Ni tăng dần từ 0 % (màng Fe) đến 100 % (màng Ni), giá trị từ độ bão hòa M_s giảm từ 1,07 MA/m xuống còn 0,48 MA/m, phù hợp với thông số đầu vào sử dụng trong mô phỏng. Khi Ni từ 0 đến 40 %, H_c và tỷ số M_r/M_s hầu như không thay đổi, đều gần bằng 0. Tuy nhiên, khi Ni vượt 40 %, cả hai giá trị này tăng mạnh. Cụ thể, ở thành phần Ni = 60 %, H_c và tỷ số M_r/M_s lần lượt đạt 40 Oe và 0,63; trong khi ở Ni = 100 %, chúng tăng lên 120 Oe và 0,7. Quan sát này nhất quán với kết quả thực nghiệm đã được trình bày trước đó, khẳng định sự phù hợp giữa mô phỏng và thực nghiệm.

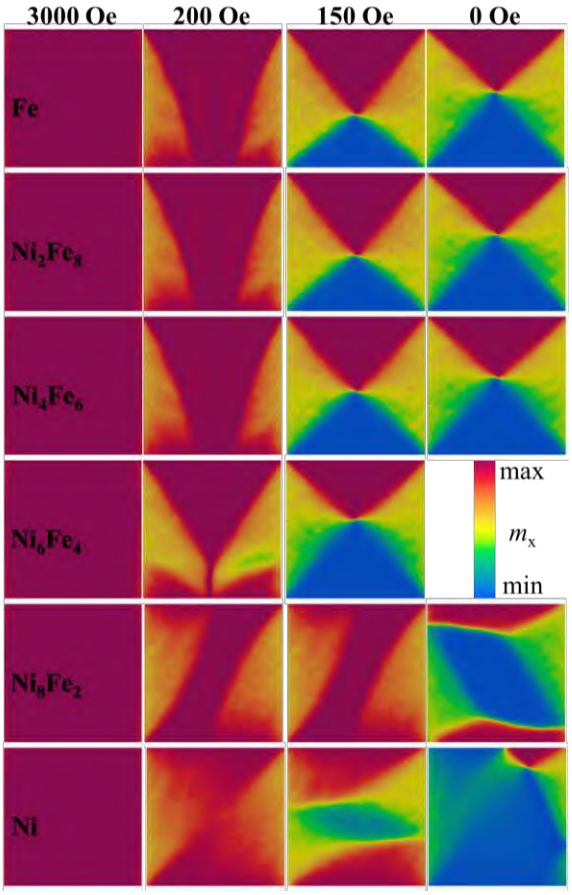


Hình 4: Đường từ khử từ của các lớp màng mỏng thành phần trong màng NiFe có thành phần biến thiên

Hình 5 minh họa cấu trúc đômen từ của các lớp màng mỏng thành phần trong hệ NiFe biến thiên tại các giá trị từ trường ngoài khác nhau. Kết quả cho thấy ở vùng từ trường cao, các màng đều tồn tại trong trạng thái đơn đômen, phản ánh trạng thái bão hòa hoàn toàn của vật liệu. Khi từ trường giảm dần, cấu trúc đa đômen xuất hiện ở cả ba loại màng. Đáng chú ý, trong dải thành phần Ni từ 0-40 %, sự thay đổi cấu trúc đa đômen theo từ trường là không đáng kể, cho thấy đặc tính từ của các màng trong vùng này gần như tương đồng. Tuy nhiên, một sự chuyển tiếp rõ rệt được ghi nhận khi thành phần Ni đạt khoảng 60 %. Tại đây, sự biến đổi trong bức tranh đômen phù hợp với sự gia tăng của H_c và tỷ số M_r/M_s, cho thấy ảnh hưởng mạnh mẽ của hàm lượng Ni đối với đặc tính vi mô của hệ.

Từ các kết quả mô phỏng nhận thấy, với Ni ≤ 40 %, đặc tính từ học của màng mỏng NiFe biến thiên gần

giống với màng Fe thuần. Tuy nhiên, khi hàm lượng Ni tăng vượt ngưỡng này, hệ vật liệu trở nên "cứng" hơn về mặt từ học, phản ánh qua sự gia tăng của H_c và tỷ số M_r/M_s. Sự tương quan chặt chẽ giữa đường cong $M(H)$ thu được trong mô phỏng và thực nghiệm, kết hợp với phân tích trạng thái đômen, đã cung cấp cái nhìn toàn diện hơn về đặc tính từ của màng mỏng NiFe có thành phần biến thiên. Điều này mở ra hướng tiếp cận hiệu quả để nghiên cứu chuyên sâu và khai thác các ứng dụng tiềm năng của loại vật liệu từ mềm – từ cứng lai hóa này trong công nghệ cảm biến, lưu trữ từ và các thiết bị spintronic tiên tiến.



Hình 5: Bức tranh đômen của màng mỏng thành phần trong màng NiFe có thành phần biến thiên tại các giá trị từ trương khác nhau

KẾT LUẬN

Chúng tôi đã chế tạo thành công các màng mỏng Ni, Fe và NiFe có thành phần biến thiên theo chiều dày. Kết quả thực nghiệm cho thấy màng NiFe biến thiên đạt trạng thái bão hòa ở ~200 Oe, có H_c = 44 Oe (so với 95 Oe ở Ni và 19 Oe ở Fe) và tỷ số $M_r/M_{0.5T}$ = 0,92 (nằm giữa 0,88 của Ni và 0,94 của Fe). Đặc tính trung gian này phản ánh tính chất lai hóa và gần đẳng hướng của vật liệu. Mô phỏng vi từ cho thấy khi hàm lượng Ni ≤ 40 % các đặc tính từ tương tự Fe thuần, trong khi ở Ni ≥ 60 % thì H_c và M_r/M_s tăng mạnh (lần lượt đạt 40 Oe và 0,63 ở Ni60Fe40, 120 Oe và 0,70 ở Ni thuần). Sự phù hợp giữa kết quả mô phỏng và thực nghiệm khẳng định tính khả thi của phương pháp chế tạo, đồng thời mở ra triển vọng ứng dụng màng NiFe biến thiên trong cảm biến, lưu trữ từ và thiết bị spintronic.

Lời cảm ơn: Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển khoa học và công nghệ Quốc gia (NAFOSTED) trong đề tài mã số 103.02-2023.52. Tác giả cảm ơn nhóm nghiên cứu tại Khoa Vật lý Kỹ thuật và Công nghệ nano, Trường Đại học Công nghệ, Đại học Quốc gia Hà Nội đã cho sử dụng bia liệu để tiến thành chế tạo thực nghiệm màng mỏng từ.

Tài liệu tham khảo

1. O. Margeat, D. Ciuculescu, P. Lecante, M. Respaud, C. Amiens, and B. Chaudret, Small 3, 3, 451–458 (2007).
2. H. Yan, G.J. Omar, Z. Zhang, Z.S. Lim, and A. Ariando, Advanced Materials Interfaces 11, 9, 2300265 (2024).
3. P. Allongue, F. Maroun, H.F. Jurca, N. Tournerie, G. Savidand, and R. Cortès, Surface Science 603, 10, 1831–1840 (2009).
4. M. Schlesinger, Modern Electroplating, John Wiley & Sons, Ltd, pp. 447–458 (2010).
5. J. Gong, S. Riemer, M. Kautzky, and I. Tabakovic, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 398, 64–69 (2016).
6. L.K. Quynh, B.D. Tu, D.X. Dang, D.Q. Viet, L.T. Hien, D.T. Huong Giang, and N.H. Duc, Journal of Science: Advanced Materials and Devices 1, 1, 98–102 (2016).
7. A. Vansteenkiste, J. Leliaert, M. Dvornik, M. Helsen, F. Garcia-Sanchez, and B. Van Waeyenberge, AIP Advances 4, 10, 107133 (2014).
8. J.J. Joos, P. Bassirian, P. Gypens, J. Mulkers, K. Litzius, B. Van Waeyenberge, and J. Leliaert, Journal of Applied Physics 134, 17, 171101 (2023).
9. J.M.D. Coey, Magnetism and Magnetic Materials, Cambridge University Press, Cambridge, (2010).

ẢNH HƯỞNG CỦA NHIỆT ĐỘ THIÊU KẾT ĐẾN TÍNH CHẤT ÁP ĐIỆN CỦA BIẾN TỬ DẠNG ĐĨA TRÊN NỀN PZT ĐỒNG PHA TẠP Nb, Sb

Dụng Thị Hoài Trang, Trần Thành Văn, Lê Thị Liên Phương, Lê Trần Uyên Tú, Võ Thanh Tùng*

Khoa Điện, Điện tử & Công nghệ vật liệu, Trường Đại học Khoa học Huế, Đại học Huế,
Số 77 Nguyễn Huệ, Phường Thuận Hóa, Thành phố Huế

*Email: vttung@hueuni.edu.vn

Tóm tắt:

Biến tử dạng đĩa trên nền gốm $Pb(Zr_{0,525}Ti_{0,475})_{0,970}Nb_{0,024}Sb_{0,006}O_3$ (PZTNS) được chế tạo bằng phương pháp phản ứng pha rắn có đường kính 30 mm. Ảnh hưởng của nhiệt độ thiêu kết đến cấu trúc, vi cấu trúc và tính chất áp điện của biến tử đã được nghiên cứu trong bài báo này. Biến tử thiêu kết tại các nhiệt độ khác nhau 1050 ^oC, 1100 ^oC, 1150 ^oC, 1200 ^oC và 1250 ^oC đều có cấu trúc tứ giác điển hình, có sự tồn tại đồng thời của hai pha tứ giác và mặt thoi. Tại nhiệt độ thiêu kết tối ưu là 1150 ^oC trong 2 giờ, biến tử thu được có cấu trúc hạt đồng đều, đạt các thông số tốt nhất, mật độ gốm ρ có giá trị là 7,74 g/cm^3, hệ số áp điện d_{33} là 472 pC/N, hệ số liên kết điện cơ k_p, k_t và hệ số phẩm chất Q_m có các giá trị tương ứng là 0,66; 0,59 và 88. Với các tính chất thu được, biến tử áp điện trên nền gốm PZTNS hứa hẹn sẽ là vật liệu tiềm năng trong việc chế tạo cảm biến, các thiết bị siêu âm và thủy âm.

Từ khóa: Biến tử, đĩa, nhiệt độ thiêu kết, PZTNS.

GIỚI THIỆU

Gốm áp điện trên nền PZT là một vật liệu được các nhà nghiên cứu khoa học trong nước và quốc tế chú trọng nghiên cứu từ những năm 1950 vì chúng có các đặc trưng áp điện, điện môi, sắt điện tốt phù hợp với các ứng dụng trong các bộ truyền động, bộ chuyển đổi, lĩnh vực siêu âm, áp điện, điện tử ứng dụng, lĩnh vực y học,… [1-4]. Tuy nhiên, để chế tạo các biến tử ứng dụng trên nền gốm PZT thì nhiệt độ thiêu kết của chúng khá cao. Các nhà khoa học trong và ngoài nước đã có nhiều công trình nghiên cứu để làm giảm nhiệt độ thiêu kết của như thay đổi thành phần của hệ gốm bằng cách pha thêm các loại tạp khác nhau vào nền PZT hoặc đưa vào các chất hỗ trợ thiêu kết [5, 6]. Một số công trình nghiên cứu cho thấy rằng, việc đồng pha tạp vào vật liệu nền tạo ra gốm có một số đặc trưng đáp ứng yêu cầu ứng dụng [7, 8]. Trong nghiên cứu này, khi đồng pha tạp Nb, Sb vào vật liệu nền PZT, gốm tạo ra có các thông số áp điện cao cũng như nhiệt độ chuyển pha cao, từ đó chế tạo biến tử trên nền gốm chế tạo được ứng dụng vào thực tế.

Các biến tử ứng dụng có kích thước và hình dạng khác nhau, do đó quy trình chế tạo chúng cũng khác nhau. Có rất nhiều thông số ảnh hưởng đến quá trình chế tạo biến tử như nhiệt độ nung sơ bộ, nhiệt độ thiêu kết, thời gian ủ thiêu kết, thời gian giữ nhiệt, thời gian phân cực, điện trường áp đặt khi phân cực,… Trong số đó, thì nhiệt độ thiêu kết là một thông số quan trọng ảnh hưởng trực tiếp đến tính chất của vật liệu. Việc xác định được nhiệt độ thiêu kết tối ưu cho vật liệu nó quyết định đến độ đồng đều, độ xếp chặt cũng như xác định được các thông số áp điện, điện môi, sắt điện tối ưu của vật liệu.

Trong bài báo này, chúng tôi nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ thiêu kết đến cấu trúc, vi cấu trúc và tính chất áp điện của gốm trên nền PZTNS. Những kết quả nghiên cứu này kì vọng sẽ góp phần định hướng cho các nghiên cứu ứng dụng về lĩnh vực áp điện, đặc biệt là lĩnh vực siêu âm, thủy âm.

THỰC NGHIỆM

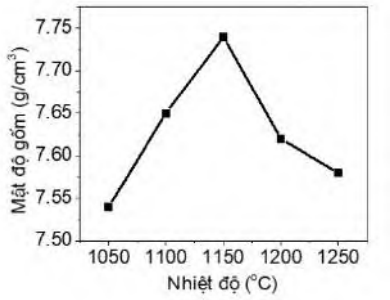
Gốm chế tạo có công thức chung là: $Pb(Zr_{0,525}Ti_{0,475})_{0,970}Nb_{0,024}Sb_{0,006}O_3$ (kí hiệu là PZTNS) được chế tạo theo phương pháp phản ứng pha rắn từ các oxit ban đầu là PbO (99 %), ZrO_2 (99 %), TiO_2 (98 %), Nb_2O_5 (99,9 %) và Sb_2O_3 (99,9 %). Hỗn hợp ban đầu được cân theo tỉ lệ mong muốn sau đó được nghiền trộn với ethanol trong thời gian là 20 giờ bằng máy nghiền bi năng lượng cao, sau đó được sấy khô và ép nung sơ bộ ở nhiệt độ 850 ^oC trong thời gian 2 giờ. Hỗn hợp sau khi nung sơ bộ được xử lý và nghiền trộn thiêu kết với ethanol trong thời gian 20 giờ. Bột sau khi sấy khô được trộn với chất kết dính PVA sau đó ép thành các biến tử dạng đĩa với khuôn có đường kính 37 mm và nung theo các nhiệt độ cần khảo sát. Để thuận tiện trong quá trình khảo sát, chúng tôi sử

dụng các kí hiệu M1050, M1100, M1150, M1200, M1250 tương ứng với các biến tử dạng đĩa thiêu kết ở các nhiệt độ 1050 °C, 1100 °C, 1150 °C, 1200 °C và 1250 °C trong thời gian 2 giờ. Các biến tử sau khi thiêu kết được xử lý bề mặt, phủ điện cực và phân cực với điện trường 3 kV/cm ở nhiệt độ 120 °C trong thời gian 30 phút để khảo sát các tính chất điện môi, áp điện.

Mật độ gốm của các biến tử được xác định bằng phương pháp Archimedes, cấu trúc của các biến tử được nghiên cứu bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (D8 ADVANCE). Vi cấu trúc của chúng được xác định bằng ảnh hiển vi điện tử quét (SEM). Các tính chất điện môi, áp điện được xác định từ các hệ đo tự động hóa HIOKI 3532, Impedance HP 4193A. Hệ số d_{33} được đo trên thiết bị YE2730A d33 meter -Sinocera.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Mật độ gốm của các biến tử thiêu kết ở các nhiệt độ 1050 °C, 1100 °C, 1150 °C, 1200 °C và 1250 °C được thể hiện như ở Hình 1.

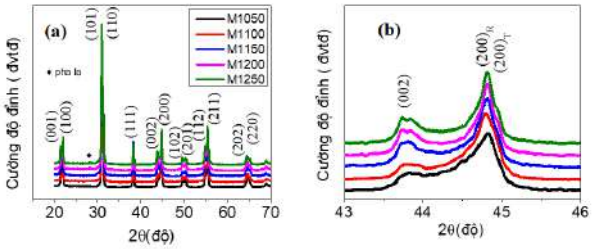


Hình 1. Sự phụ thuộc của mật độ gốm vào nhiệt độ thiêu kết của các biến tử trên nền gốm PZTNS

Hình 1 chỉ ra rằng, mật độ gốm của biến tử phụ thuộc vào nhiệt độ thiêu kết, khi tăng dần nhiệt độ thiêu kết từ 1050 °C đến 1250 °C, mật độ gốm của biến tử tăng dần và đạt giá trị lớn nhất khi thiêu kết ở nhiệt độ 1150 °C, có giá trị tương ứng là 7,74 g/cm^3. Khi tiếp tục tăng nhiệt độ thiêu kết trên 1150 °C thì mật độ gốm của biến tử giảm dần. Điều này có thể là do khi thiêu kết ở nhiệt độ cao, chì bay hơi tạo ra các lỗ hổng làm giảm mật độ của gốm [9].

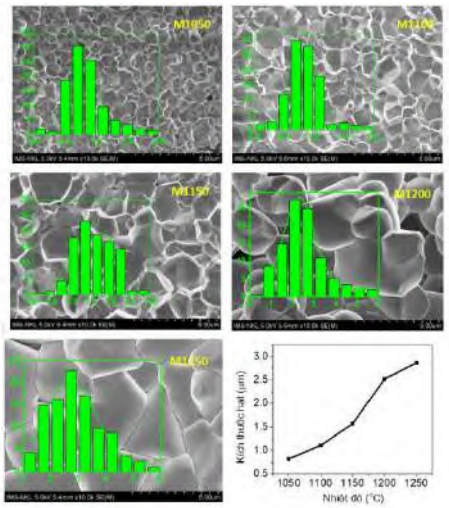
Hình 2 mô tả phổ XRD của các mẫu M1050, M1100, M1150, M1200, M1250.

Phổ XRD cho thấy rằng, tất cả các biến tử chế tạo được đều có cấu trúc peroskit ABO_3 điển hình, tuy nhiên khi thiêu kết biến tử ở nhiệt độ cao trên 1150 °C thì có sự xuất hiện của pha lạ với cường độ rất bé. Trong khoảng góc 2θ từ 20°-70° (Hình 2(a)), các biến tử đều có cấu trúc tứ giác với vạch nhiễu xạ đơn tại góc 2θ cỡ 38° và xuất hiện vạch nhiễu xạ kép tại các góc 2θ cỡ 22°, 31°, 45°, 55°. Khi 2θ = 43°-46° (Hình 2(b)), trên phổ nhiễu xạ của các mẫu đều có sự tách đỉnh (200) thành $(200)_R$ và $(200)_T$, trong cấu trúc tồn tại đồng thời hai pha tứ giác và mặt thoi. Kết quả nghiên cứu này cũng phù hợp với nghiên cứu của các nhóm tác giả Zhao và Cheng, Guo và cs. [10-12].



Hình 2. Phổ XRD của các biến tử trên nền PZTNS theo nhiệt độ thiêu kết (a) 2θ = 20° -70°; (b) 2θ = 43° - 46°

Ảnh hưởng của nhiệt độ thiêu kết đến cấu trúc của biến tử được khảo sát thông qua các ảnh SEM như ở Hình 3. Kết quả ảnh SEM cho thấy rằng, vi cấu trúc của các biến tử phụ thuộc vào nhiệt độ thiêu kết. Từ ảnh SEM, chúng tôi xác định được kích thước hạt trung bình của các mẫu và vẽ đồ thị mô tả sự phụ thuộc của kích thước hạt vào nhiệt độ thiêu kết như Hình 3. Kết quả cho thấy rằng, khi tăng dần nhiệt độ thiêu kết, kích thước hạt trung bình của các mẫu tăng dần theo nhiệt độ thiêu kết. Tại nhiệt độ 1150 °C, biến tử thu được có các hạt gốm có kích thước đồng đều hơn, xếp chặt hơn. Kết quả này phù hợp với kết quả nghiên cứu về mật độ gốm.

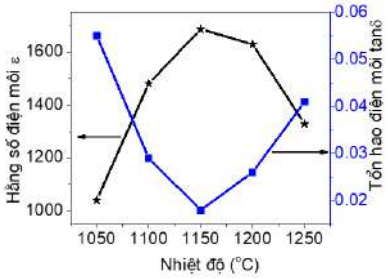


Hình 3. Ảnh SEM của các biến tử theo các nhiệt độ thiêu kết khác nhau

Từ những kết quả nghiên cứu về mật độ, cấu trúc, vi cấu trúc của các biến tử, chúng tôi đưa ra nhận

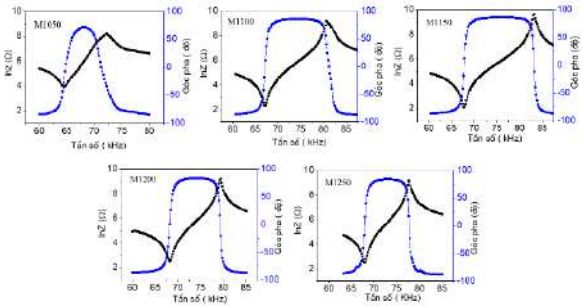
định ban đầu nhiệt độ thiêu kết 1150 ^{o}C là nhiệt độ thiêu kết tối ưu cho biến tử dạng đĩa trên nền gốm PZTNS, từ đó chúng tôi tiến hành nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ thiêu kết đến tính chất điện môi, áp điện của các mẫu.

Ảnh hưởng của nhiệt độ thiêu kết đến tính chất điện môi của biến tử tại nhiệt độ phòng được thể hiện như ở Hình 4.



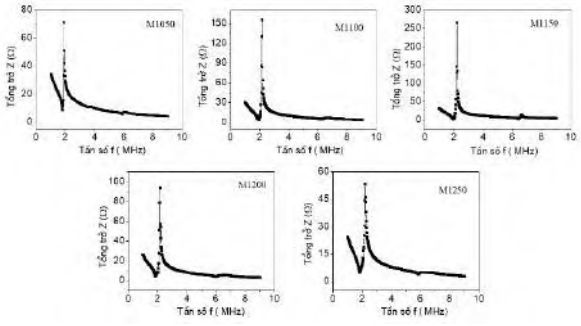
Hình 4. Sự phụ thuộc của hằng số điện môi và tổn hao điện môi tại nhiệt độ phòng của các mẫu M1050, M1100, M1150, M1200, M1250

Hình 4 cho thấy rằng, khi tăng dần nhiệt độ thiêu kết thì hằng số điện môi tại nhiệt độ phòng tăng dần trong khi đó tổn hao điện môi giảm dần, tại nhiệt độ thiêu kết là 1150 ^{o}C, hằng số điện môi đạt giá trị lớn nhất, tổn hao điện môi đạt giá trị nhỏ nhất với các giá trị tương ứng là 1686 và 0,018. Khi tiếp tục tăng nhiệt độ thiêu kết thì hằng số điện môi giảm dần và tổn hao điện môi tăng dần. Điều này có thể giải thích theo hiệu ứng kích thước hạt, kết quả này phù hợp với kết quả phân tích ảnh SEM của các biến tử theo nhiệt độ nung.



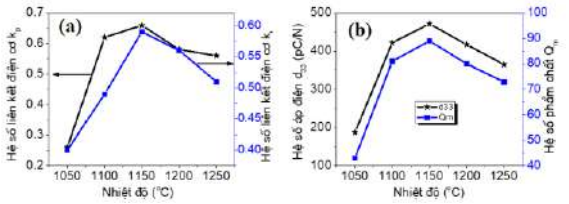
Hình 5. Phổ cộng hưởng theo phương bán kính của các mẫu M1050, M1100, M1150, M1200, M1250

Để khảo sát tính chất áp điện của biến tử theo các nhiệt độ thiêu kết khác nhau, chúng tôi tiến hành khảo sát phổ cộng hưởng dao động theo phương bán kính và theo phương bề dày của các biến tử thiêu kết tại các nhiệt độ 1050 ^{o}C, 1100 ^{o}C, 1150 ^{o}C, 1200 ^{o}C và 1250 ^{o}C như mô tả ở Hình 5 và Hình 6. Phổ cộng hưởng theo phương bán kính được đo trong khoảng tần số từ 55 kHz đến 90 kHz với bước đo 0,2 kHz ở điện thế 0,5 V trên hệ đo Hioki 3532 và phổ cộng hưởng theo phương bề dày được đo ở khoảng tần số từ 1-9 MHz với bước đo 20 kHz trên hệ đo Impedance HP 4193A.



Hình 6. Phổ cộng hưởng theo phương bề dày của các mẫu M1050, M1100, M1150, M1200, M1250

Từ các phổ dao động, cặp tần số cộng hưởng và phản cộng hưởng ứng với trường hợp Z đạt cực đại và cực tiểu được xác định. Dựa vào chuẩn áp điện IRE61, IRE87, các hệ số liên kết điện cơ theo phương bán kính k_p và theo phương bề dày k_t của các biến tử thiêu kết tại các nhiệt độ khác nhau được tính toán. Sự phụ thuộc vào nhiệt độ thiêu kết của hệ số liên kết điện cơ k_p, k_t, hệ số áp điện d_{33} và hệ số phẩm chất Q_m được mô tả như ở Hình 7.



Hình 7. Sự phụ thuộc của hệ số liên kết điện cơ k_p, k_t (a); hệ số áp điện d_{33} và hệ số phẩm chất Q_m của biến tử theo nhiệt độ thiêu kết (b).

Đồ thị Hình 7 chỉ ra rằng hệ số liên kết điện cơ k_p, k_t; hệ số áp điện d_{33} và hệ số phẩm chất Q_m của biến tử phụ thuộc vào nhiệt độ thiêu kết, khi nhiệt độ thiêu kết tăng dần từ 1050^{o} đến 1150 ^{o}C, hệ số liên kết điện cơ k_p, k_t; hệ số áp điện d_{33} và hệ số phẩm chất Q_m của biến tử cũng tăng dần và đạt giá trị cao nhất tại nhiệt độ 1150 ^{o}C, với các giá trị tương ứng là 0,66, 0,59, 472 pC/N và 88. Khi tiếp tục tăng nhiệt độ thiêu kết thì các giá trị k_p, k_t, d_{33} và hệ số phẩm chất Q_m giảm dần. Điều này có thể giải thích là tại nhiệt độ 1150 ^{o}C, biến tử có mật độ gốm lớn nhất, cấu trúc gốm ổn định, nó làm tăng hiệu quả chuyển động của các ion trong mạng tinh thể, làm tăng tính chất áp điện của vật liệu.

Trên cơ sở các kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ thiêu kết đến cấu trúc, vi cấu trúc và tính chất áp điện của biến tử, chúng tôi kết luận rằng nhiệt độ thiêu kết tối ưu cho biến tử dạng đĩa có

đường kính 30 mm trên nền gốm PZT đồng pha tạp Nb, Sb là 1150 ^{o}C và ủ trong thời gian là 2 giờ.

KẾT LUẬN

Nghiên cứu đã chế tạo thành công biến tử dạng đĩa có đường kính 30 mm trên nền PZT với công thức $Pb(Zr_{0,525}Ti_{0,475})_{0,970}Nb_{0,024}Sb_{0,006}O_3$ bằng phương pháp phản ứng pha rắn và khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ thiêu kết đến cấu trúc, vi cấu trúc và một số tính chất điện của biến tử. Tại nhiệt độ thiêu kết tối ưu là 1150 ^{o}C và ủ trong thời gian 2 giờ thì biến tử thu được có các thông số tốt nhất, mật độ gốm ρ có giá trị là 7,74 g/cm^3, hệ số áp điện d_{33} là 472 pC/N, hệ số liên kết điện cơ k_p, k_t và hệ số phẩm chất Q_m có các giá trị tương ứng là 0,66; 0,59 và 88. Hi vọng những kết quả nghiên cứu ban đầu về biến tử trên nền PZTNS sẽ đóng vai trò nền tảng cho các nghiên cứu tiếp theo về ứng dụng thực tế của gốm áp điện này trong chế tạo cảm biến, thiết bị siêu âm và thủy âm.

Lời cảm ơn: Chúng tôi xin chân thành cảm ơn Đề tài nghiên cứu Khoa học và công nghệ quốc gia "Nghiên cứu, chế tạo biến tử áp điện ứng dụng trong các thiết bị thủy âm-siêu âm" đã hỗ trợ kinh phí để thực hiện nghiên cứu này.

Tài liệu tham khảo

1. G.H. Haertling, Ferroelectric ceramics: history and technology, Journal of the American Ceramic Society, vol. 82, pp. 797-818 (1999).
2. H. Jaffe, Piezoelectric ceramics, Journal of the American Ceramic Society, vol. 41, pp. 494-498 (1958).
3. Y. Xu, Ferroelectric materials and their applications: Elsevier (2013).
4. B. Noheda, D. Cox, G. Shirane, R. Guo, B. Jones, and L. Cross, Stability of the monoclinic phase in the ferroelectric perovskite $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$, Physical Review B, vol. 63, p. 014103 (2000).
5. C. Wang, L. Ning, M. Wang, Y. Li, and F. Li, Modified $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ - $PbZrO_3$ - $PbTiO_3$ ceramics with high d_{33}, large Q_m and high Tc, Sensors and Actuators A: Physical, vol. 372, p. 115361 (2024).
6. T. Promjun, N. Funsueb, and A. Ngamjarurojana, Effect of Nb, Ta and Sb addition on structure and electrical properties of PZT ceramics, Materials Today: Proceedings, vol. 17, pp. 1602-1606 (2019).
7. N. Luo, Q. Li, and Z. Xia, Effect of Pb (Fe1/2Nb1/2) O3 modification on dielectric and piezoelectric properties of $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$PbZr_{0.52}Ti_{0.48}O_3$ ceramics, Materials Research Bulletin, vol. 46, pp. 1333-1339 (2011).
8. J. Chen, Z. Yao, Z. Yuan, Z. Ma, H. Hao, M. Cao, et al., Tracking high-performance $Pb(Ni_{1/3}Sb_{2/3})O_3$-$Pb(Zr_{0.48}Ti_{0.52})O_3$ piezoelectric ceramics near morphotropic phase boundary, Journal of Materials Science: Materials in Electronics, vol. 35, p. 1646 (2024).
9. S. Mahajan, O. Thakur, and C. Prakash, Effect of sintering temperature on structural and piezoelectric properties of PNN-PZT ceramics, Defence Science Journal, vol. 57, pp. 23-28 (2007).
10. S. Zhao, H. Wu, and Q. Sun, Study on PSN-PZN-PZT quaternary piezoelectric ceramics near the morphotropic phase boundary, Materials Science and Engineering: B, vol. 123, pp. 203-210 (2005).
11. Y. Guo, W. Ma, and F. Zhang, The effect of PSN content on MPB of $0.3Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-0.7 $Pb(Zr_{1-x}T_x)O_3$ system, Journal of Materials Science: Materials in Electronics, vol. 27, pp. 1520-1527 (2016).
12. J. Chen, Z.-Z. Du, Y.-T. Yang, and H. Hu, The electrical properties of low-temperature sintered $0.07Pb(Sb_{1/2}Nb_{1/2})O_3$-$0.93Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ multilayer piezoceramic actuator, Ceramics International, vol. 47, pp. 15195-15201 (2021).

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO LINH KIỆN ĐIỆN TRỞ NHỚ DỰA TRÊN VẬT LIỆU PEROVSKITE $CsPbBr_3$

Nguyễn Đức Long[1], Phan Hà Minh[1], Hoàng Việt Hưng[1,2], Dương Thanh Tùng[1,*]

[1]Trường Vật liệu, Đại học Bách khoa Hà Nội, Số 01 Đại Cồ Việt, Bạch Mai, Hà Nội
[2]Trường Đại học Hoa Lư, Đường Xuân Thành, Hoa Lư, Ninh Bình

[*]Email: tung.duongthanh@hust.edu.vn

Tóm tắt:

Trong nghiên cứu này, các hạt nano $CsPbBr_3$ có cấu trúc perovskite đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp tiêm nóng và ứng dụng làm lớp vật liệu hoạt động trong linh kiện nhớ điện trở (RRAM). Màng mỏng $CsPbBr_3$ được chế tạo bằng phương pháp quay phủ và tích hợp trong cấu trúc FTO/NiO/$CsPbBr_3$/TPBi/FTO. Đặc tuyến dòng - áp (I-V) cho thấy linh kiện thể hiện hiệu ứng chuyển trạng thái điện trở rõ ràng giữa hai mức HRS và LRS với điện áp thiết lập và xóa ổn định (~0,36 V và -0,24 V), cùng tỷ số on/off cao (2×10^1). Thiết bị thể hiện khả năng lặp lại tốt qua 21 chu kỳ và cho thấy sự ổn định. Phân tích cơ chế dẫn điện cho thấy dòng điện tuân theo cơ chế dẫn Ohmic trong trạng thái SET và chuyển sang cơ chế SCLC trong trạng thái RESET, phù hợp với mô hình hình thành - phá vỡ sợi dẫn.

Từ khóa: Màng mỏng $CsPbBr_3$, perovskite, RRAM, điện trở nhớ.

GIỚI THIỆU

Ngày nay, cùng với sự phát triển mạnh mẽ của các thiết bị điện tử thế hệ mới, yêu cầu về những giải pháp lưu trữ dữ liệu tốc độ cao, mật độ lớn, tiêu thụ năng lượng thấp và độ bền lâu dài được đặt lên như là sự ưu tiên hàng đầu. Trong bối cảnh đó, bộ nhớ điện trở (Resistive Random Access Memory - RRAM) là một trong những ứng viên triển vọng cho thế hệ bộ nhớ không bay hơi mới. Nhờ cấu trúc đơn giản, khả năng chế tạo tương thích với công nghệ CMOS [1], dễ tích hợp theo chiều dọc (3D), cùng các ưu điểm như tốc độ chuyển mạch nhanh, tiêu thụ năng lượng thấp và độ bền cao, RRAM đang thu hút sự quan tâm mạnh mẽ trong lĩnh vực lưu trữ và điện tử tiên tiến [2, 3].

RRAM hoạt động dựa trên cơ chế chuyển trạng thái điện trở giữa hai mức, cơ chế chuyển mạch thường liên quan đến sự hình thành và phá vỡ các sợi dẫn điện cục bộ (CFs - Conductive Filaments) trong lớp vật liệu hoạt động, do sự di chuyển của ion, điện tử hoặc sự thay đổi cục bộ về cấu trúc tinh thể [4]. Trong các thiết bị bộ nhớ điện trở (RRAM), lớp vật liệu hoạt động đóng vai trò then chốt trong việc quyết định cơ chế chuyển mạch, điện áp vận hành, độ ổn định và khả năng tích hợp của linh kiện. Gần đây, perovskite halide đặc biệt là loại vô cơ như $CsPbX_3$ (X = Cl, Br, I) đã nổi lên như một hướng vật liệu đầy hứa hẹn cho ứng dụng trong RRAM nhờ các đặc tính ưu việt như dải cấm điều chỉnh được, độ linh động hạt tải cao, hệ số hấp thụ quang lớn và khả năng chế tạo ở nhiệt độ thấp [5, 6]. Trong nghiên cứu của Yusoff và cộng sự [7], nhiều phương pháp tổng hợp perovskite đã được báo cáo, trong đó kỹ thuật tiêm nóng cho thấy khả năng chế tạo hiệu quả các hạt perovskite ở kích thước nano. Perovskite $CsPbBr_3$ ở dạng nano có khả năng hình thành sợi dẫn điện dưới tác dụng của điện trường, hỗ trợ hiệu quả cho cơ chế chuyển mạch trong RRAM [8, 9]. Nhờ đó, việc tích hợp $CsPbBr_3$ vào các cấu trúc dị thể nhiều lớp, kết hợp với các lớp vận chuyển lỗ trống (hole transportation layer-HTL) như NiO và điện tử (electron transportation layer-ETL) như 2,2',2"-(1,3,5-Benzinetriyl)-tris(1-phenyl-1-H-benzimidazole) (TPBi), mở ra hướng phát triển mới cho các thiết bị bộ nhớ có hiệu suất cao, chi phí thấp và tiềm năng tích hợp 3D [10].

Trong nghiên cứu này, chúng tôi tiến hành tổng hợp hạt nano $CsPbBr_3$ bằng phương pháp tiêm nóng và sử dụng làm lớp vật liệu hoạt động trong cấu trúc linh kiện nhớ điện trở FTO/NiO/$CsPbBr_3$/TPBi/FTO. Thiết bị được khảo sát đặc tuyến dòng - áp (I-V) trong nhiều điều kiện vận hành khác nhau đồng thời đánh giá tính lặp lại và độ ổn định chuyển trạng thái thông qua các chu kỳ quét điện áp. Nghiên cứu này không chỉ làm rõ hành vi dẫn điện của vật liệu perovskite vô cơ trong cấu trúc linh kiện RRAM mà còn mở ra tiềm năng ứng dụng linh kiện này trong các hệ thống lưu trữ dữ liệu tiên tiến.

THỰC NGHIỆM

Chế tạo hạt nano $CsPbBr_3$

Ban đầu, 0,09 g $PbBr_2$ được thêm vào 5 mL dung dịch DMF và hòa tan bằng cách rung siêu âm đến khi dung dịch chuyển sang trạng thái huyền phù (màu trắng đục). CsBr được thêm vào dung dịch theo tỉ lệ mol CsBr:$PbBr_2$ = 1:1, hỗn hợp tiếp tục được rung siêu âm 30 phút để tạo thành các hạt tinh thể $CsPbBr_3$. Các tiền chất được thêm vào theo tỉ lệ này nhằm đảm đúng thành phần hóa học và hạn chế các ion dư thừa có thể hình thành các pha phụ như Cs_4PbBr_6 hoặc $PbBr_2$ dư theo phương trình:

$$CsBr + PbBr_2 \rightarrow CsPbBr_3$$

Dung dịch $CsPbBr_3$ được quay ly tâm ở 6.000 vòng/phút, sau đó lọc rửa và phân tán lại trong dung dịch toluene (5 mL).

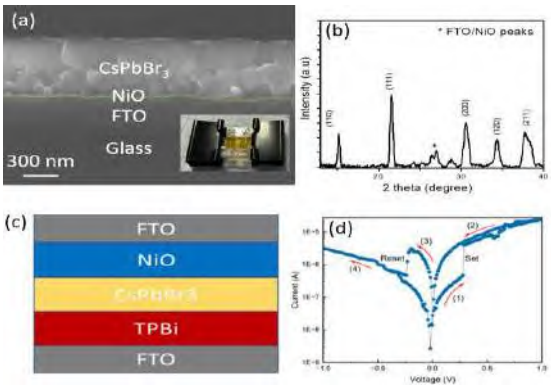
Chế tạo linh kiện

Đế FTO được làm sạch thông qua quy trình ba bước: ethanol, acetone và nước cất trong 10 phút mỗi lần, sau đó được sấy khô.

Lớp NiO được phun phủ lên đế FTO bằng phương pháp phun nén khí ở 300 °C, sau đó ủ nhiệt ở 500 °C trong 1 giờ để tăng độ kết tinh và giảm điện trở. Tiếp theo, lớp màng $CsPbBr_3$ được phủ bằng phương pháp ly tâm bằng cách sử dụng 2 mL dung dịch $CsPbBr_3$ đã được lọc rửa ở 15.000 vòng/phút trong 5 phút, rồi sấy khô ở 100 °C. Cuối cùng, lớp TPBi được phủ bằng cách bay hơi nhiệt, sau đó các lớp được cố định với nhau tạo thành cấu trúc n-i-p đa lớp dị thể.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

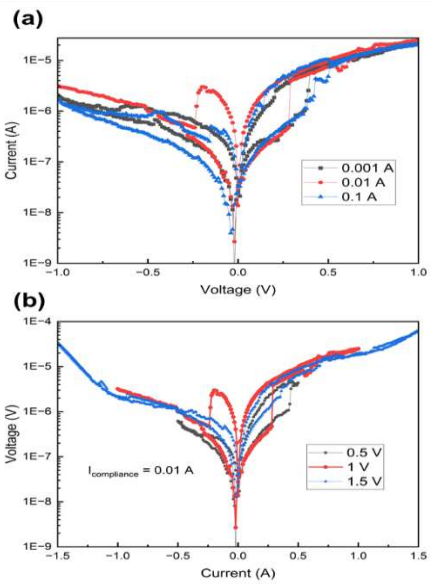
Hình 1a trình bày hình ảnh kính hiển vi quét (SEM) mặt cắt ngang của thiết bị bộ nhớ điện trở (RRAM), minh họa các lớp được lắng đọng tuần tự. Lớp $CsPbBr_3$ có độ dày khoảng 650 nm, cho thấy quá trình lắng đọng đồng đều và độ bám dính tốt của màng mỏng. Mẫu nhiễu xạ tia X (XRD) trong Hình 1b biểu diễn các đỉnh nhiễu xạ của $CsPbBr_3$, tương ứng với các mặt phẳng (110), (111), (200), (120), và (211) tại các góc 2θ tương ứng khoảng 16°, 23°, 32°, 34° và 38°. Các đỉnh sắc nét chỉ ra chất lượng tinh thể cao và không có tạp chất. Hình 1c mô tả sơ đồ cấu trúc của thiết bị RRAM, với cấu hình n-i-p bao gồm các lớp lần lượt là FTO/NiO/CsPbBr3/TPBi/FTO.



Hình 1. (a) Ảnh SEM mặt cắt và cấu linh kiện thực tế (ảnh nhỏ), (b) XRD của mẫu $CsPbBr_3$ trên đế NiO/FTO/glass, (c) Sơ đồ cấu trúc linh kiện điện trở nhớ RRAM, (d) Đặc tính I-V của linh kiện trên thang logarit

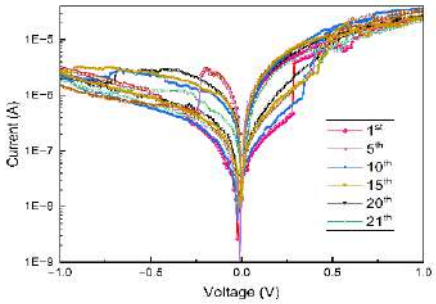
Để đạt được hiệu ứng chuyển đổi điện trở, linh kiện nhớ được khảo sát trong quá trình quét điện áp với dòng điện giới hạn đạt 0,01 A. Sau đó, quá trình quét điện áp được thực hiện theo trình tự 0 V → 1 V → 0V → -1 V → 0 V. Hình 1b biểu diễn đặc trưng dòng điện - điện áp (I-V) sau quá trình hình thành điện. Quá trình (1) ở điện thế từ 0 V → 1V, linh kiện ban đầu ở trạng thái điện trở cao (HRS) rồi dòng tăng đột ngột tại điện thế khoảng 0,36 V tạo thành điện điện áp thiết lập (V_{Set}). Sau đó, linh kiện nhớ chuyển đổi từ trạng thái HRS sang trạng thái điện trở thấp (LRS), quá trình này được gọi là quá trình SET. Trạng thái LRS được duy trì trong quá trình (2) với điện thế ngược 1 V → 0 V, trạng thái này thay đổi khi áp điện thế âm (quá trình 3) ở -0,24 V (V_{Reset}) được gọi là quá trình RESET. Ngoài ra, thiết bị duy trì ở trạng thái HRS này khi quét đến -1 V và quay trở lại điện áp 0 V (quá trình 4). Hiệu ứng chuyển đổi điện trở trong thiết bị nhớ RRAM chủ yếu dựa trên quá trình hình thành và phá vỡ các sợi dẫn điện (CFs) bên trong lớp vật liệu hoạt động. Khi áp dụng điện áp dương đủ lớn (V_{Set}), các điện tích hoặc ion di chuyển tạo thành kênh dẫn, giúp thiết bị chuyển từ trạng thái điện trở cao (HRS) sang thấp (LRS). Ngược lại, khi áp điện áp âm (V_{Reset}), kênh dẫn bị phá vỡ, thiết bị trở lại HRS. Cơ chế này cho phép thiết bị ghi nhớ trạng thái theo từng chu kỳ điện áp. Khi đó, lớp điện tử NiO (loại p) và TPBi (loại n) đóng vai trò làm ổn định quá trình hình thành các sợi dẫn và giảm thiểu sự oxy hóa của lớp perovskite theo thời gian [11].

Cấu trúc linh kiện nhớ được khảo sát và đánh giá ở các dòng điện giới hạn (I_{cc}) và điện áp dừng khác nhau. Hình 2a biểu diễn đặc tính I-V ở các giá trị I_{cc} khác nhau. Cả ba điều kiện đều xuất hiện quá trình SET một cách rõ ràng. Ngược lại, quá trình RESET có sự thay đổi theo mức dòng điện giới hạn. Cụ thể, khi tăng dần I_{cc} thì giá trị điện thế chuyển đổi từ LRS sang HRS tăng dần, lần lượt ở -0,6 V, -0,24 V và -0,14 V. Tuy nhiên giá trị của đường I-V ở 0,1 A không thể hoàn toàn trở về trạng thái LRS, điều này được suy đoán bằng việc hình thành các sợi dẫn trong quá trình chuyển đổi. Các sợi dẫn này được hình thành khi điện tích âm tích tụ dọc theo hướng điện trường, tuy nhiên dòng điện giới hạn quá lớn (0,1 A) sẽ làm tăng mật độ của các sợi dẫn, làm hạn chế sự quay trở lại của ion hoặc không đủ trường cục bộ để xóa kênh dẫn.

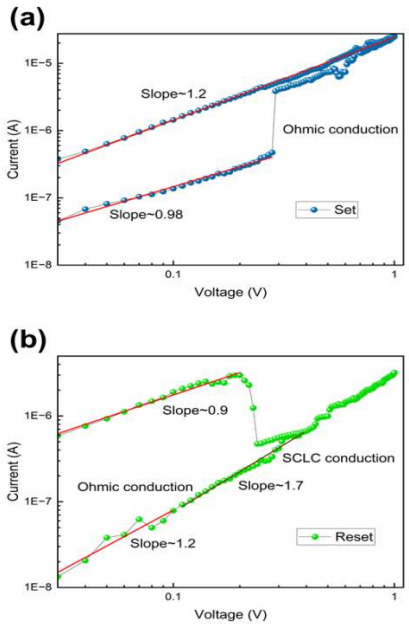


Hình 2. (a) Đặc tính I-V của linh kiện khi thay đổi dòng điện giới hạn tại 1 mA, 10 mA, 100 mA và (b) Đường I-V khi thay đổi thế dừng 0,5 V, 1 V, 1,5 V

Trong Hình 2b, tính chất của đường I-V thay đổi khi thay đổi lần lượt điện thế dừng. Khi áp một dòng điện giới hạn phù hợp (0,01 A), giá trị dòng điện được biểu diễn tăng dần khi thiết lập tăng điện thế dừng. Ngoài ra, có thể thấy rằng các quá trình SET và RESET biến thiên không đáng kể, thay đổi từ 0,36 V đến 0,44 V và -0,26 V đến -0,12 V, cho thấy sự ổn định tương đối của linh kiện. Tuy nhiên, tỉ lệ điện trở tại LRS và HRS ở các thế dừng 0,5 V và 1,5 V cho thấy thấp, điều này được giải thích dựa trên quá trình hình thành và phá hủy của các sợi dẫn như trên.



Hình 3. Đặc tính I-V tại các chu kỳ đo khác nhau (1 - 21 chu kỳ)



Hình 4. Cơ chế dẫn điện trong trạng thái (a) SET, (b) RESET thông qua biểu đồ logarit I-V

Để đánh giá sự ổn định của linh kiện nhớ, thiết bị được đánh giá trong 21 chu kỳ dưới điện thế dừng 1 V và điện áp giới hạn 0,1 A, kết quả đo được biểu diễn dưới Hình 3. Đường cong I-V từ các chu kỳ đo khác nhau có hình dạng khá tương đồng, thể hiện độ lặp lại của quá trình chuyển trạng thái. Ở mỗi chu kỳ, quá trình chuyển trạng thái rõ ràng, quá trình SET duy trì ở điện thế dương và điện thế âm hình thành quá trình RESET. Tuy nhiên, giá trị V_{Set} và V_{Reset} dịch chuyển dần về điện áp tối đa, hiện tượng này có thể bắt nguồn từ sự tái cấu trúc của các sợi dẫn điện trong lớp vật liệu hoạt động sau nhiều lần chuyển mạch, khiến việc hình thành hoặc phá vỡ kênh dẫn trở nên khó khăn hơn và đòi hỏi điện áp cao hơn.

Mức dòng điện ở trạng thái LRS và HRS cũng có sự chênh lệch rõ ràng, đảm bảo tỷ số on/off đủ lớn cho ứng dụng lưu trữ thông tin. Mặc dù có sự dao động nhỏ giữa các chu kỳ, sự biến thiên này vẫn nằm trong giới hạn cho phép và không ảnh hưởng đáng kể đến hiệu suất hoạt động tổng thể của thiết bị. Kết quả này chứng minh rằng thiết bị có khả năng hoạt động ổn định qua nhiều chu kỳ chuyển mạch, cho thấy tiềm năng cao trong các ứng dụng bộ nhớ điện trở không bay hơi (RRAM).

Để nghiên cứu thêm về cơ chế chuyển hạt dẫn trong HRS và LRS dựa trên màng $CsPbBr_3$, các đường cong I-V được vẽ lại trên thang đo logarit kép để so sánh, như trình bày trong Hình 4. Trong trạng thái SET (Hình 4a), dòng điện tỉ lệ tuyến tính với điện áp với hệ số góc (slope) khoảng 0,98 và 1,2 tương ứng với cơ chế dẫn điện Ohmic theo công thức [12]:

$$I = \frac{qn\mu A}{d}V \rightarrow I \propto V$$

trong đó: q là điện tích hạt tải, n là mật độ hạt tải, μ là độ linh động, A là diện tích điện cực, d là chiều dày lớp dẫn và V là điện áp. Điều này cho thấy khi thiết bị ở trạng thái LRS, dòng điện truyền qua một cách dễ dàng nhờ sự hình thành của các sợi dẫn điện ổn định bên trong lớp vật liệu. Trong khi đó, đặc tính I-V trong trạng thái RESET (Hình 4b) thể hiện hai vùng dẫn: dẫn điện Ohmic ở hai vùng điện áp thấp 1,2 và vùng điện áp cao 0,9. Vùng điện áp thấp với thế tăng cao (0,1-1 V), hệ số góc tăng lên khoảng 1,7 cho thấy sự xuất hiện của cơ chế dòng điện giới hạn bởi điện tích không gian (SCLC) với [8]:

$$I = \frac{9}{8}\varepsilon\mu\frac{A}{d^3}V^2 \rightarrow I \propto V^2$$

trong đó: ε là hằng số điện môi. Sự thay đổi này phản ánh sự chuyển đổi rõ rệt trong cơ chế vận chuyển điện tích giữa hai trạng thái hoạt động của thiết bị.

Sự khác biệt cơ chế dẫn điện giữa trạng thái SET và RESET được lý giải dựa trên cấu trúc của linh kiện FTO/NiO/$CsPbBr_3$/TPBi/FTO. Trong trạng thái SET, các sợi dẫn điện hình thành xuyên qua lớp $CsPbBr_3$ giúp dòng điện truyền theo cơ chế Ohmic. Ngược lại, ở trạng thái RESET, các sợi dẫn điện này bị phá vỡ, dòng điện ban đầu vẫn tuân theo Ohmic ở điện áp thấp, nhưng chuyển sang cơ chế SCLC tại điện áp cao do ảnh hưởng của các trạng thái bẫy trong lớp $CsPbBr_3$ và tại giao diện với các lớp NiO, TPBi. Điều này giải thích vì sao RESET thể hiện cả Ohmic và SCLC, trong khi SET chỉ thể hiện Ohmic.

KẾT LUẬN

Trong nghiên cứu này, các hạt nano $CsPbBr_3$ đã được tổng hợp thành công và ứng dụng làm lớp vật liệu hoạt động trong linh kiện nhớ điện trở RRAM. Kết quả đo điện cho thấy thiết bị thể hiện rõ quá trình chuyển trạng thái giữa HRS và LRS với điện áp thiết lập và xóa ổn định (~0,36 V và -0,24 V), đồng thời duy trì độ bền cao qua 21 chu kỳ với tỷ số on/off (2×10^1). Phân tích đặc tuyến I-V trên thang log-log cho thấy cơ chế dẫn điện là Ohmic trong trạng thái SET và kết hợp Ohmic - SCLC trong trạng thái RESET, phản ánh quá trình hình thành và phá vỡ sợi dẫn. Kết quả này khẳng định tiềm năng ứng dụng của linh kiện $CsPbBr_3$ trong bộ nhớ không bay hơi thế hệ mới.

Lời cảm ơn: Công trình này được thực hiện với sự hỗ trợ về kinh phí thuộc đề tài Bộ Giáo dục và Đào tạo, mã số B2025-BKA-02 .

Tài liệu tham khảo

1. Y. Cui, C. Wang, W. Liu, C. Gu, M. O'Neill, and F. Lombardi, IEEE Open Journal of Nanotechnology, 1. 128-134 (2020).
2. M.M. Rehman, H.M.M.U. Rehman, J.Z. Gul, W.Y. Kim, K.S. Karimov, and N. Ahmed, Sci. Technol. Adv. Mater., 21, 1, 147-186 (2020).
3. Y. Li, Z. Wang, R. Midya, Q. Xia, and J. J. Yang, J. Phys. D. Appl. Phys., 51, 50, 503002, (2018).
4. Y. Zhu et al., Adv. Electron. Mater., 6, 2 (2020).
5. Maksym, Environ. Plan. A Econ. Sp., 44, 7, 1525-1528 (2012).
6. G.R. Yettapu et al., Nano Lett., 16, 8, 4838-4848 (2016).
7. A.R.B.M. Yusoff et al., Advanced Energy Materials, 7, 23, 1702073 (2017).
8. C.-T. Tsai et al., J. Appl. Phys., 103, 7, (2008).
9. Q. Jiang et al., ACS Appl. Nano Mater., 6, 10, 8655-8667 (2023).
10. F. Ullah, Z. Fredj, and M. Sawan, Nanomaterials, 15, 11, 873, (2025).
11. S.K. Bose et al., Nature Communications, 13, 1, 1-13(2022).
12. C.-T. Tsai et al., Appl. Phys. Lett., 91, 1 (2007).

ẢNH HƯỞNG CỦA PHA TẠP KIM LOẠI CHUYỂN TIẾP 3d (Mn, Ni, Co) ĐẾN CÁC TÍNH CHẤT CẤU TRÚC, TỪ VÀ ĐIỆN MÔI CỦA VẬT LIỆU $BaTiO_3$

Đào Xuân Trung Hiếu, Lê Duy Cương, Nguyễn Duy Xuân, Đỗ Chung Chiến, Phan Thanh Bình, Nguyễn Văn Tiến, Hồ Thị Anh*

Khoa Vật lý kỹ thuật & Công nghệ nano, Trường Đại học Công nghệ, Đại học Quốc gia Hà Nội
Nhà E3, 144 Xuân Thuỷ, Cầu Giấy, Hà Nội

*Email: anhht@vnu.edu.vn

Tóm tắt:

Bài báo trình bày tổng hợp vật liệu $BaTi_{1-x}M_xO_3$ (M = Mn, Ni, Co; $0 \le x \le 0,40$) bằng phương pháp thuỷ nhiệt ở 150 °C trong 7 giờ và khảo sát có hệ thống các đặc trưng cấu trúc, hình thái, từ tính và tính chất điện môi. Giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) cho thấy tất cả các mẫu đều kết tinh đơn pha perovskite tứ giác (với nhóm đối xứng P4mm) của $BaTiO_3$. Kết quả phổ Raman cho thấy sự xuất hiện các đỉnh đặc trưng của $BaTiO_3$ ở khoảng 251 cm^{-1}, 516 cm^{-1} và 713 cm^{-1}; khi pha tạp Co xuất hiện thêm dải gần 600 cm^{-1}, còn mẫu chứa Mn cho thấy suy giảm đáng kể các đỉnh 251 cm^{-1} và 713 cm^{-1}. Ảnh FE-SEM cho thấy các hạt dạng gần cầu, phân bố tương đối đồng đều; kích thước trung bình lần lượt ~0,248 μm (Ni 1 %), ~0,176 μm (Co 1 %) và ~0,218 μm (Mn 2 %). Đường cong M(H) của tất cả các mẫu tại nhiệt độ phòng cho thấy các mẫu thể hiện tính chất nghịch từ trong dải từ trường ±5000 G. Tính chất điện môi của các mẫu được khảo sát thông qua phép đo hằng số điện môi ε có giá trị lớn và phụ thuộc tần số mạnh ở vùng tần số thấp; giá trị cực đại đo tại 1 kHz là ~17273 ($BaTiO_3$), ~18591 (Ni 1 %), ~2899 (Co 4 %) và ~15.951 (Mn 4 %). Kết quả cho thấy pha tạp nguyên tố kim loại 3d với nồng độ thấp có thể điều chỉnh đáp ứng điện môi mà không phá vỡ cấu trúc perovskite của $BaTiO_3$.

Từ khóa: Pha tạp kim loại chuyển tiếp 3d, phương pháp thuỷ nhiệt, $BaTiO_3$.

GIỚI THIỆU

Trong ngành công nghiệp điện tử, vật liệu gốm được dùng phổ biến nhất là $BaTiO_3$ và PZT. Cả hai vật liệu đều có cấu trúc perovskite có công thức hóa học dạng ABO_3 [1][2]. Tuy nhiên vật liệu chứa chì gây ô nhiễm môi trường và ảnh hưởng xấu đến sức khỏe con người rất lớn. Vì vậy hướng nghiên cứu các vật liệu thân thiện với môi trường và sức khỏe con người được nghiên cứu nhiều hơn. $BaTiO_3$ là vật liệu sắt điện không chứa chì và là một giải pháp thay thế đầy hứa hẹn. Trong bài báo này, chúng tôi trình bày về quá trình chế tạo $BaTi_{1-x}M_xO_3$ (M = Ni, Co, Mn; $0 \le x \le 0.4$) bằng phương pháp thủy nhiệt và thảo luận về các tính chất của vật liệu.

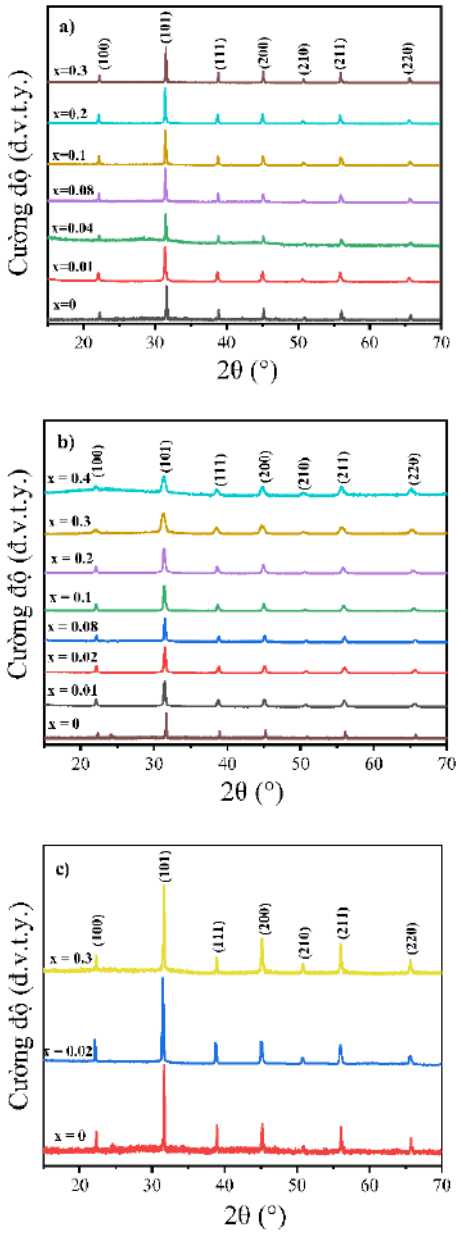
THỰC NGHIỆM

Các mẫu gốm $BaTi_{1-x}M_xO_3$ (M = Ni, Co, Mn; $0 \le x \le 0,4$) được chế tạo bằng phương pháp thủy nhiệt từ các tiền chất $BaCl_2.2H_2O$ (99 %), $Ni(NO_3)_2.6H_2O$ (98 %), $Co(NO_3)_2.6H_2O$ (99 %), $MnCl_2.4H_2O$ (98 %) và dung dịch $TiCl_3$ 15 %. Theo đó, bột $BaCl_2.2H_2O$ được trộn với bột tiền chất chứa nguyên tố M tương ứng đã tính toán. Hỗn hợp sau đó được hòa tan với 20 mL nước khử ion, dung dịch được duy trì khuấy từ trong 30 phút. Sau khi dung dịch được đồng nhất, thêm vào một lượng dung dịch $TiCl_3$ 15 % đã tính toán theo từng tỉ lệ x. Sau khoảng 20 phút, KOH 4 M được thêm vào để điều chỉnh pH của hỗn hợp. Sau 1 giờ, chuyển hỗn hợp thu được chuyển vào lò thủy nhiệt, duy trì ở 150 °C trong 7 giờ. Sau khi quá trình thủy nhiệt kết thúc, và hệ được làm nguội tự nhiên đến nhiệt độ phòng. Tiếp theo, sản phẩm được tiến hành ly tâm, lọc rửa bằng nước khử ion và sấy khô. Cuối cùng, bột $BaTi_{1-x}M_xO_3$ thu được sau khi nghiền bằng cối đá mã não trong thời gian 1 giờ.

Các tính chất cấu trúc của vật liệu $BaTi_{1-x}M_xO_3$ (M = Ni, Co, Mn) được khảo sát bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) trong dải đo 20^o đến 70^o với bức xạ Cu Kα (λ = 0.1541 nm) và quang phổ Raman trong dải đo 100 – 1400 cm^{-1} với nguồn kích thích laser có bước sóng 532 nm. Hình thái học bề mặt của vật liệu được đánh giá bằng phương pháp kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FE – SEM). Tính chất từ của vật liệu được nghiên cứu bằng hệ đo từ kế mẫu rung Lake Shore 7404 trong phạm vi từ trường từ -5000 G đến 5000 G. Tính chất điện môi của vật liệu được khảo sát thông qua phép đo hằng số điện môi bằng hệ đo LCR 3550. Tất cả các phép đo được thực hiện ở nhiệt độ phòng.

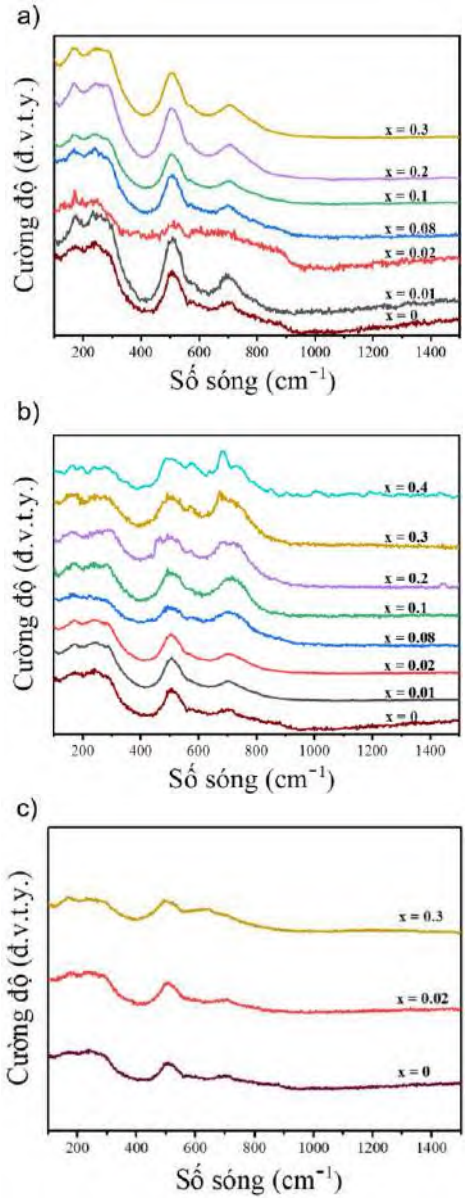
KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Quan sát giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu vật liệu $BaTi_{1-x}M_xO_3$ (với M = Ni, Mn, Co) được trình bày trên Hình 1, ta có thể thấy rằng sự xuất hiện các đỉnh rõ nét, có cường độ mạnh chứng tỏ các mẫu đã chế tạo có độ kết tinh tốt, không có khuyết tật cũng như không có các tạp chất không mong muốn. Các đỉnh nhiễu xạ này phù hợp với thẻ chuẩn JCPDS 05-0626 của $BaTiO_3$ tồn tại dưới cấu trúc tứ giác với nhóm đối xứng không gian: P4mm. Đồng thời, không quan sát thấy sự chuyển pha cấu trúc trong tất cả các mẫu pha tạp ở tất cả các nồng độ. Điều này chứng tỏ rằng quá trình pha tạp nguyên tố kim loại 3d không ảnh hưởng đến cấu trúc tinh thể của $BaTiO_3$.



Hình 1: Mẫu nhiễu xạ tia X của gốm đa tinh thể $BaTi_{1-x}M_xO_3$: a) M = Ni, b) M = Co, c) M = Mn

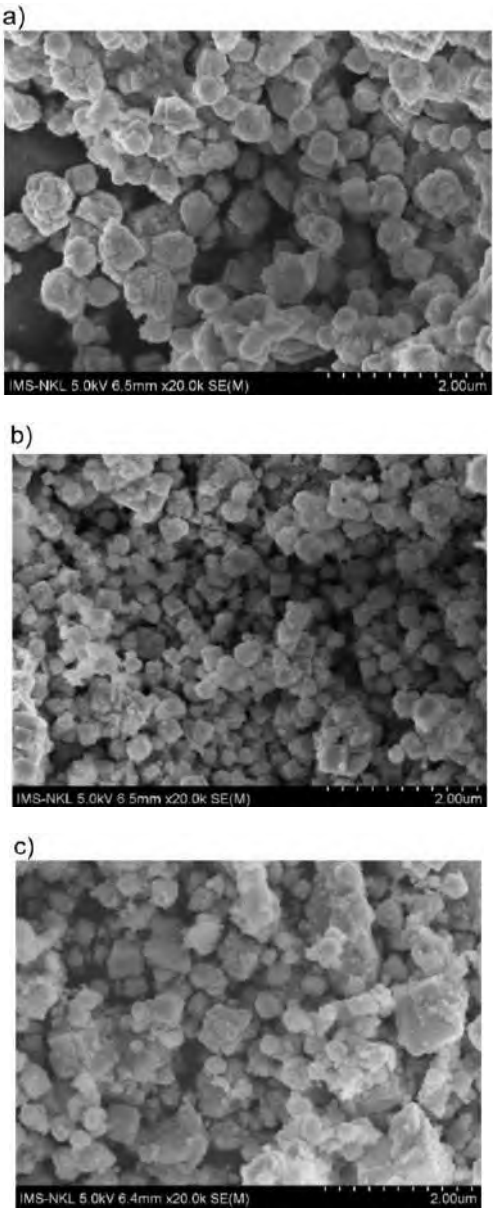
Kết quả phổ tán xạ Raman của các mẫu được trình bày trên Hình 2. Có thể thấy rằng trên phổ Raman của các mẫu đã xuất hiện các đỉnh đặc trưng chứng tỏ các mẫu đã kết tinh tốt, không lẫn tạp chất. Các mẫu xuất hiện các đỉnh đặc trưng ở 251 cm^{-1}, 516 cm^{-1}, 713 cm^{-1} đặc trưng cho pha tứ giác của vật liệu $BaTiO_3$. Điều này chứng tỏ các mẫu đã chế tạo có sự xuất hiện của các pha tứ giác [3]. Ở Hình 2b xuất hiện thêm đỉnh đặc trưng gần 600 cm^{-1} đặc trưng cho sự xuất hiện của Co trong cấu trúc của vật liệu. Hình 2c các đỉnh đặc trưng gần 251 cm^{-1} và 713 cm^{-1} gần như tiêu biến đặc trưng cho sự xuất hiện của pha lập phương trong vật liệu.



Hình 2: Phổ tán xạ Raman của các mẫu của vật liệu $BaTi_{1-x}M_xO_3$: a) M = Ni, b) M = Co, c) M = Mn

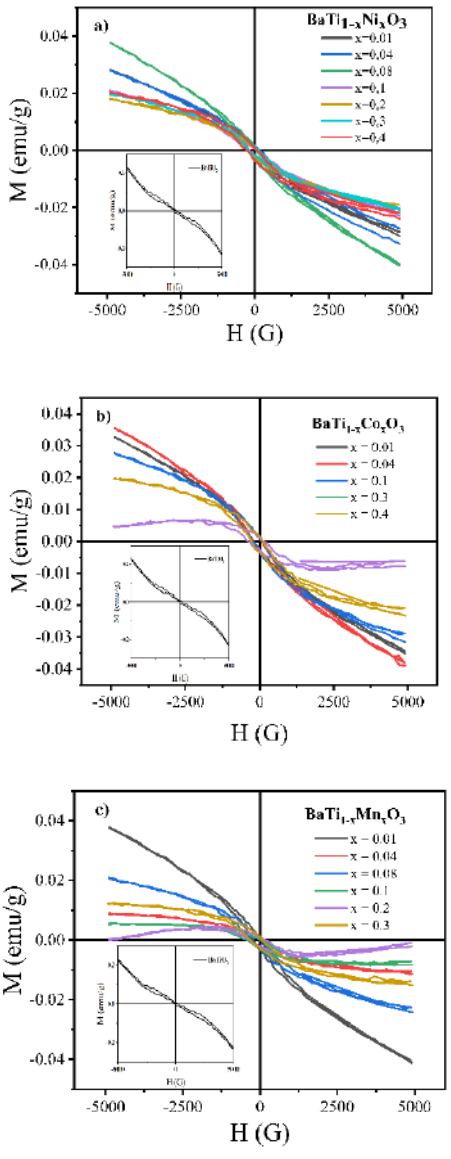
Quan sát hình ảnh FE-SEM của các mẫu trên Hình 3, có thể thấy được các hạt nano $BaTi_{1-x}M_xO_3$ (M = Ni, Co, Mn) đã được tổng hợp bao gồm các hạt nhỏ kết đám và phân bố tương đối đồng đều. Kích

thước hạt được xác định và tính toán trên phần mềm ImageJ, bằng cách đo kích thước 50 hạt mỗi hình, cho ra kết quả kích thước hạt trung bình của các mẫu $BaTi_{0,99}Ni_{0,01}O_3$, $BaTi_{0,99}Co_{0,01}O_3$ và $BaTi_{0,98}Mn_{0,02}O_3$ lần lượt là 0,248 µm, 0,176 µm và 0,218 µm.



Hình 3: Ảnh FE-SEM của các mẫu của vật liệu $BaTi_{1-x}M_xO_3$: a) M = Ni, x = 0,01, b) M = Co, x = 0,01, c) M = Mn, x = 0,02

Đường cong từ hóa của các mẫu $BaTi_{1-x}M_xO_3$ (M = Ni, Co, Mn) được mô tả trong Hình 4. Có thể thấy rằng mẫu $BaTiO_3$ (x = 0) thể hiện tính chất nghịch từ phù hợp với các lý thuyết và nghiên cứu trước đây [4][5]. Các mẫu pha tạp cũng cho thấy tính chất nghịch từ tương tự, điều này khác với các nghiên cứu của tác giả Das và cộng sự [6] về vật liệu $BaTi_{1-x}Ni_xO_3$ hay báo cáo về vật liệu $BaTi_{1-x}Mn_xO_3$ của nhóm nghiên cứu Tong và cộng sự [7], khi các kết quả của các nhóm nghiên cứu này chỉ ra tính sắt từ trong các mẫu này. Điều này có thể là do quá trình hình thành vật liệu chưa tạo đủ các vị trí khuyết oxy, khiến tính sắt từ không chiếm ưu thế so với tính nghịch từ và do điều kiện công nghệ chế tạo khác nhau.



Hình 4: (a) - (c) Đường cong từ hoá của vật liệu $BaTi_{1-x}M_xO_3$ với M = Ni, Co, Mn

Bảng 1 trình bày sự thay đổi hằng số điện môi theo tần số ở nhiệt độ phòng của các mẫu $BaTi_{1-x}M_xO_3$ (M = Ni, Co, Mn). Từ Bảng 1, có thể thấy hằng số điện môi giảm nhanh trong khoảng tần số thấp (trong khoảng từ 0,1-2 kHz), có thể do sự hình thành của phân cực không gian gây ra bởi các khuyết tật như lỗ trống và các ion M^+ trong mạng tinh thể. Khi tần số tăng lên lớn hơn 2 kHz, hằng số điện môi gần như không đổi. Điều này là do các

lưỡng cực điện không định hướng kịp theo điện trường ngoài dẫn đến các lưỡng cực điện không đóng góp vào hằng số điện môi của vật liệu [4][8]. Cũng từ Bảng 1, nhóm tác giả nhận thấy và xác định được, giá trị hằng số điện môi đo được của các mẫu $BaTi_{1-x}M_xO_3$ là rất lớn so với các nghiên cứu trước đó. So sánh với nghiên cứu của Das và cộng sự [7] về vật liệu $BaTi_{1-x}Ni_xO_3$ kết quả đo hằng số điện môi cho thấy giá trị hằng số điện môi của vật liệu $BaTi_{1-x}Ni_xO_3$ với ti lệ x = 0,3 tại tần số 1000 Hz là vào khoảng 380 thấp hơn nhiều so với báo cáo.

Bảng 1: Hằng số điện môi của các mẫu vật liệu $BaTi_{1-x}M_xO_3$ (với $0 \le x \le 0,4$) ứng với M lần lượt là Ni, Co, Mn tại các tần số 1 kHz, 5 kHz và 10 kHz

M	x	f = 1 kHz	f = 5 kHz	f = 10 kHz
Ni	**0**	17273	9386	6404
	0,01	18591	8096	6710
	0,04	5036	2030	1597
	0,08	3024	275	93
	0,1	2706	560	381
	0,2	1270	181	64
	0,3	1686	628	432
	0,4	442	200	162
Co	**0**	17273	9386	6404
	0,01	1691	622	317
	0,04	2899	283	104
	0,1	627	232	163
	0,2	638	349	260
	0,3	653	295	219
Mn	**0**	17273	9386	6404
	0,01	5580	624	218
	0,04	15951	9668	6931
	0,08	5352	1870	1052
	0,1	1175	377	209
	0,2	2253	606	311
	0,3	5834	1674	845
	0,4	8394	2991	1826

KẾT LUẬN

Chúng tôi đã tổng hợp thành công vật liệu $BaTi_{1-x}M_xO_3$ (M = Ni, Co, Mn) thông qua phương pháp thủy nhiệt. Giản đồ XRD và phổ tán xạ Raman cho thấy các mẫu được chế tạo có cấu trúc tứ giác, không xuất hiện các pha khác của vật liệu $BaTiO_3$ cũng như các pha chứa nguyên tố M, do đó có thể kết luận rằng sự pha tạp nguyên tố M (M = Ni, Co, Mn) không làm thay đổi cấu trúc tinh thể của gốm $BaTiO_3$. Qua khảo sát hình thái học bề mặt cho thấy, các hạt nano đã được tổng hợp có kích thước tương đối đồng đều với kích thước trung bình của các hạt $BaTiO_3$ pha tạp nguyên tố M lần lượt là 0,248 μm (Ni 1 %), 0,176 μm (Co 1 %) và 0,218 μm (Mn 2 %). Phép đo từ tính thông qua thiết bị từ kế mẫu rung cho thấy tính chất nghịch từ trong dải đo từ -5000 G đến 5000 G. Vật liệu cho thấy hằng số điện môi lớn ở nồng độ pha tạp nhỏ và giảm mạnh khi tăng nồng độ pha tạp.

Lời cảm ơn: Nghiên cứu này được tiến hành trong khuôn khổ đề tài QG.24.36 "Nghiên cứu và chế tạo một số vật liệu nền Barium Hexaferrite loại Z ($Ba_3Co_2Fe_{24}O_{41}$) có tính chất hấp thụ và che chắn sóng điện từ".

Tài liệu tham khảo

1. M. Vijatović Petrović, J. Bobić, R. Grigalaitis, B. Stojanović, and J. Banys. Acta Physica Polonica A 124, 1, 155 (2013).
2. Erdem, E., R.A. Eichel, H. Kungl, M.J. Hoffmann, A. Ozarowski, H. van Tol, and L. C. Brunel. J. Phys. Scripta, 129 ,12 (2007).
3. Verma, Kuldeep Chand, Virender Pratap Singh, Mast Ram, Jyoti Shah, and R.K. Kotnala. Journal of Alloys and Compounds 578, 5–11 (2013).
4. Rani, Alka, et al, Ceramics International, 45, 5, 5312-5320 (2019).
5. Das, Sangram Keshari, Roul, Binod Kumar, Chinese Physics B, 24, 6, 067702 (2015).
6. Das, S. K., Roul, B. K, The European Physical Journal Plus, 131, 5, 145 (2016).
7. Tong, Xiaoran, et al, Journal of Applied Physics, 104, 6 (2008).
8. Rani, A., S. R. Sahoo, A. Singh, and P. Gopalan, Ceramics International 42, 7, 8010–8016 (2016).

CẢI THIỆN TÍNH CHẤT SẮT ĐIỆN VÀ SẮT TỪ CỦA VẬT LIỆU MULTIFERROIC TỔ HỢP NỀN BZT-BCT ỨNG DỤNG PHÂN HỦY THUỐC NHUỘM TỔNG HỢP

Lưu Thị Nhạn[1], Phạm Xuân Thảo[1], Ngô Thu Hương[2], Lê Viết Báu[3], Chu Anh Đức[2], Đào Văn Hào[4], Vũ Thị Thuỳ[4], Đào Thị Thanh Tâm[2], Nguyễn Minh Hiếu[2], Đào Sơn Lâm[5,6,*]

[1]Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội, Số 298 Cầu Diễn, Tây Tựu, Hà Nội
[2]Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc Gia Hà Nội, Số 334 Nguyễn Trãi, Thanh Xuân, Hà Nội
[3]Trường Đại học Hồng Đức, Số 565 Quang Trung, Hạc Thành, Thanh Hóa
[4]Trường THPT Lục Nam, Lục Nam, Bắc Ninh
[5]Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam,
Số 18 Hoàng Quốc Việt, Nghĩa Đô, Hà Nội
[6]Học viện khoa học và công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam,
Số 18 Hoàng Quốc Việt, Nghĩa Đô, Hà Nội.

*Email: daosonlamln@gmail.com

Tóm tắt:

Vật liệu multiferroic tổ hợp $xNi_{0,9}Zn_{0,1}Fe_2O_4/(1-x)(0,5Ba(Zr_{0,2}Ti_{0,8})O_3\text{-}0,5(Ba_{0,7}Ca_{0,3})TiO_3)$ (ký hiệu là NZFO/BCT-BZT) với kích thước hạt trung bình khoảng 100 nm đã được chế tạo bằng phương pháp nghiền cơ năng lượng cao kết hợp xử lý nhiệt. Kết quả nhiễu xạ tia X (XRD) cho thấy sự tồn tại đồng thời của hai pha $Ni_{0,9}Zn_{0,1}Fe_2O_4$ - (NZFO) và $(0,5BaZr_{0,2}Ti_{0,8}O_3)$ - $0,5(Ba_{0,7}Ca_{0,3}TiO_3)$ (BCT-BZT) trong vật liệu multiferroic tổ hợp. Ở nhiệt độ phòng, vật liệu này còn thể hiện các tính chất từ tính đáng chú ý với độ từ dư (M_r) xấp xỉ 1,75 emu/g và độ từ hóa bão hòa (M_s) đạt khoảng 68 emu/g. Đặc biệt, vật liệu này còn cho thấy hoạt tính quang xúc tác vượt trội trong quá trình phân hủy. Sau khi rung siêu âm trong 80 phút, hiệu suất phân hủy MB đạt tới 17 %. Ngoài ra, thời gian phân hủy MB cũng được đánh giá với tốc độ phân hủy k_p của NZFO/BCT-BZT là 0,0014 phút^{-1}. Với những ưu điểm như quy trình chế tạo đơn giản, có thể gây ra xúc tác áp điện và khả năng thu hồi dễ dàng bằng trường từ bên ngoài, vật liệu tổ hợp đa pha NZFO/BCT-BZT là ứng viên đầy triển vọng cho các ứng dụng xử lý môi trường.

Từ khóa: Vật liệu multiferroic tổ hợp, xúc tác áp điện, phân cực điện dư, từ độ bão hòa.

GIỚI THIỆU

Vật liệu multiferroic là vật liệu đặc biệt có khả năng thể hiện đồng thời hai tính chất sắt điện/phản sắt điện, sắt từ/phản sắt từ [1]. Vật liệu có khả năng cảm ứng từ tính bằng cách đặt một trường điện bên ngoài và thay đổi được độ phân cực điện khi được đặt trong trường từ bên ngoài. Điều này có được do khả năng ghép nối từ điện (ME) bên trong vật liệu [2]. Nhờ sự kết hợp độc đáo này, các vật liệu multiferroic tổ hợp đã thu hút sự chú ý đáng kể cho các ứng dụng tiềm năng trong nhiều lĩnh vực như cảm biến, thiết bị nhớ, thiết bị điện tử tiêu thụ điện năng thấp, thu hoạch năng lượng [1-2]. Gần đây, các vật liệu này còn được xem xét là những ứng viên tiềm năng để xử lý ô nhiễm nước, loại bỏ màu nhuộm và phân hủy các hợp chất hữu cơ dưới tác động của tia cực tím, ánh sáng mặt trời hoặc rung động siêu âm [3]. Trong số các vật liệu tổ hợp multiferroic, sự kết hợp giữa ferrit niken-kẽm $Ni_{0,9}Zn_{0,1}Fe_2O_4$ (NZFO) và vật liệu sắt điện $0,5Ba(Zr_{0,2}Ti_{0,8})O_3\text{-}0,5(Ba_{0,7}Ca_{0,3})TiO_3$ (BZT-BCT) đang được nghiên cứu rộng rãi, đặc biệt là trong các ứng dụng thân thiện với môi trường, không chứa chì. NZFO là một vật liệu sắt từ với điện trở suất cao, hằng số từ giảo tốt, độ cứng cơ học và độ ổn định hóa học cao, cùng với độ từ hóa bão hòa lớn ($M_s \approx 62,10$ emu/g) và độ thẩm thấu cao, rất cần thiết cho việc ghép nối ME hiệu quả. Sự pha tạp kẽm trong NZFO có tác động tích cực đến tham số ghép nối, cải thiện phản ứng ME [3-5]. Mặt khác, BZT-BCT được lựa chọn làm pha sắt điện không chứa chì vì các tính chất vượt trội của nó như hằng số điện môi cao ($\varepsilon \approx 11,200$ ở 100 Hz), hệ số ghép nối cơ điện đáng kể, độ phân cực tốt, cùng với hệ số điện môi điện tích cao, đặc biệt là tại vùng ranh giới pha hình thái (MPB) nơi nhiều pha cùng tồn tại, giúp tăng cường tính chất áp điện [1, 2, 6]. Sự kết hợp của NZFO và BZT-BCT trong cấu trúc vật liệu tổ hợp không chỉ tăng cường các tính chất sắt điện và sắt từ riêng lẻ mà còn tạo ra hiệu ứng hiệp đồng đáng kể cho việc phân hủy thuốc nhuộm tổng hợp. Việc đưa pha NZFO vào đã được chứng minh là cải thiện đáng kể các tính chất sắt điện, ví dụ như giá trị độ phân cực điện dư (P_r) và mật độ năng lượng điện năng bị mất đạt mức tối đa ở hàm lượng pha sắt từ

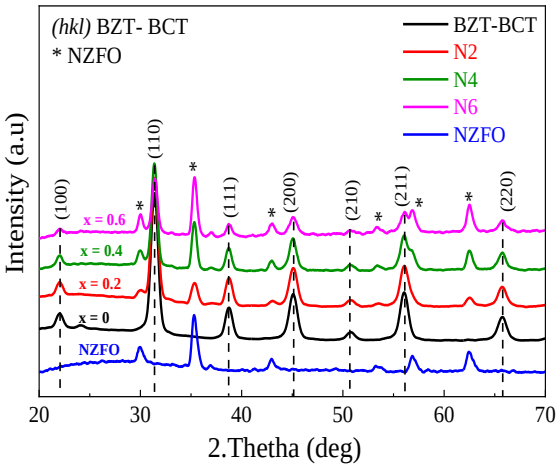
cao hơn. Đồng thời, sự có mặt của NZFO làm giảm đáng kể năng lượng vùng cấm (E_g) của vật liệu tổ hợp [1, 3]. Điều này giúp tăng cường khả năng hấp thụ năng lượng và hiệu quả hoạt động quang xúc tác. Một số nghiên cứu đã chỉ ra rằng, vật liệu tổ hợp NZFO/BZT-BCT có khả năng phân hủy thuốc nhuộm methylene orange (MO) hiệu quả, với tốc độ phản ứng bậc một biểu kiến (k_p) cao hơn đáng kể so với BZT-BCT thuần túy [1-3]. Hơn nữa, tính chất từ của NZFO cho phép thu hồi chất xúc tác dễ dàng bằng cách sử dụng trường từ bên ngoài sau quá trình phân hủy, nâng cao khả năng tái sử dụng và giảm chi phí xử lý. Do đó, vật liệu tổ hợp multiferroic NZFO/BZT-BCT thể hiện tiềm năng lớn như một chất xúc tác hiệu quả và dễ thu hồi trong các ứng dụng xử lý nước thải nhuộm [7].

THỰC NGHIỆM

Vật liệu xNi$_{0,9}$Zn$_{0,1}$Fe$_2$O$_4$/(1-x) (0,5Ba(Zr$_{0,2}$Ti$_{0,8}$)O$_3$-0,5(Ba$_{0,7}$Ca$_{0,3}$)TiO$_3$) với x = 0; 0,2; 0,4; 0,6 được chế tạo từ các bột oxit có độ sạch cao ≥ 99 %. Đầu tiên, khối lượng tiền chất được tính và cân theo công thức để tạo ra hợp 2 vật liệu NZFO và BZT-BCT riêng biệt, thông qua phương pháp nghiền cơ năng lượng cao trong 1 giờ ở nhiệt độ phòng. Sau đó hỗn hợp bột của từng hợp chất được nén thành dạng viên ở áp suất 7000 kg/cm^2 và nung trong 5 giờ ở nhiệt độ 700 °C. Các viên mẫu này sau đó được nghiền bằng tay trên cối mã não để tạo thành dạng bột mịn. Để tạo mẫu NZFO/BZT-BCT, khối lượng của các thành phần NZFO và BZT-BCT đã được tính toán và cân theo x = 0; 0,2; 0,4; 0,6. Bột NZFO và BZT-BCT được nghiền trộn kỹ theo tỷ lệ quy định cho vật liệu tổ hợp. Sau đó, hỗn hợp bột thu được được ép thành dạng viên ở áp suất 7000 kg/cm^2 và ủ trong 5 giờ ở 700 °C. Cấu trúc tinh thể và kích thước hạt của vật liệu tổng hợp được kiểm tra qua giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) bằng thiết bị Equinox 5000 (Thermo Scientific, bức xạ Cu-K với = 1,54056 Å) và hình ảnh kính hiển vi điện tử quét (SEM) thông qua thiết bị Fe-SEM S4800 (Hitachi), tương ứng. Các đặc tính điện và từ được nghiên cứu thông qua đường cong từ trễ được đo tương ứng trên Precision LC II Model 609 và từ kế mẫu rung. Tính chất quang học của vật liệu tổng hợp cũng đã được nghiên cứu thông qua phổ UV-Vis đo được trên Máy quang phổ UV-Vis-NIR Cary 5000. Sự phân hủy quang của dung dịch MB đã đánh giá hoạt tính xúc tác áp điện của vật liệu tổng hợp. Chúng tôi đã thử nghiệm 0,5 g chất tổ hợp xúc tác áp điện được phân tán trong 1000 mL dung dịch methylene blue (MB) (0,5 mg/L). Trước khi chiếu xạ UV, hỗn hợp dung dịch được khuấy trong bóng tối trong 60 phút để đảm bảo trạng thái cân bằng. Để kích thích phản ứng xúc tác áp điện, chúng tôi sử dụng thiết bị bể rửa siêu âm JPS-40A có tần số 40 kHz, công suất siêu âm 240 W. Tất cả các phép đo để đánh giá tính chất của vật liệu tổng hợp được thực hiện ở nhiệt độ phòng.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

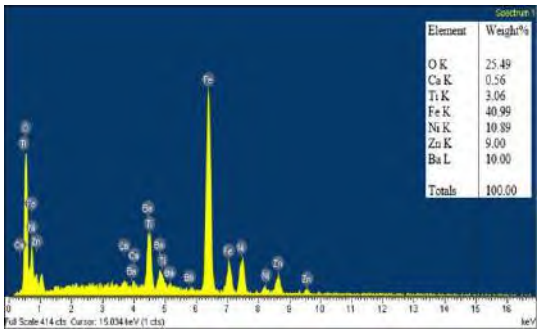
Hình 1 trình bày phổ nhiễu xạ tia X của vật liệu nanocomposite xNZFO/(1-x)BZT-BCT với giá trị x = 0; 0,2; 0,4; 0,6 và 1 được kí hiệu tương ứng BZT-BCT, N2, N4, N6 và NZFO.



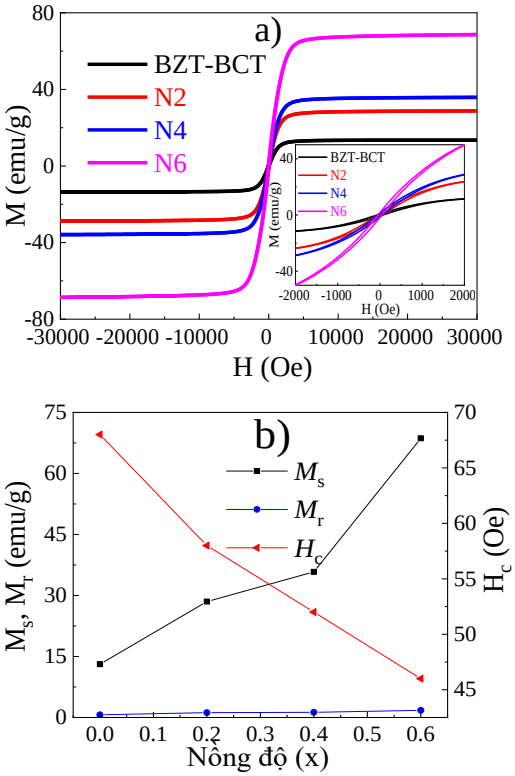
Hình 1: Giản đồ nhiễu xạ tia X của hệ mẫu

Kết quả trên chỉ ra rằng các pha vật liệu BZT-BCT được biểu thị bằng đỉnh có các chỉ số Miller (hkl) và pha NZFO được biểu thị bằng dấu sao (*) . Khi hàm lượng NZFO tăng lên, xuất hiện rõ ràng các đỉnh đặc trưng của NZFO, đồng thời các đỉnh đặc trưng của pha BZT-BCT cho thấy xu hướng giảm xuống qua các đỉnh 22,2°; 31,5°; 38,9°; 45,2°; 50,9°; 56,2°, 65,9° tương ứng với các bộ chỉ số Miller là (100), (110), (111), (200), (210), (211), (220). Điều này cho thấy sự gia tăng hàm lượng NZFO dẫn đến sự hiện diện mạnh hơn của pha từ tính trong tổ hợp vật liệu. Quá trình thiêu kết cuối cùng không dẫn đến bất kỳ phản ứng hóa học nào giữa các pha. Điều này chứng tỏ các mẫu đã được chế tạo thành công. Hình 2 trình bày phổ EDX với x = 0,6 đã chỉ ra rằng tất cả các nguyên tố của hệ NZFO/BZT-BCT đều có mặt trên phổ EDX và không xuất hiện các đỉnh phổ của nguyên tố khác. Tỷ lệ phần trăm nguyên tử của các nguyên tố hóa học trong mẫu khá phù hợp với thành phần mẫu dự kiến. Ngoài ra, các nguyên tố hóa học như Ba, Ca, Zr, Ti, O, Ni, Zn, Fe cũng được phân bố tương đối đồng đều như mong muốn trong các mẫu. Điều này

cho thấy mẫu không lẫn tạp hay thành phần các nguyên tố lạ.

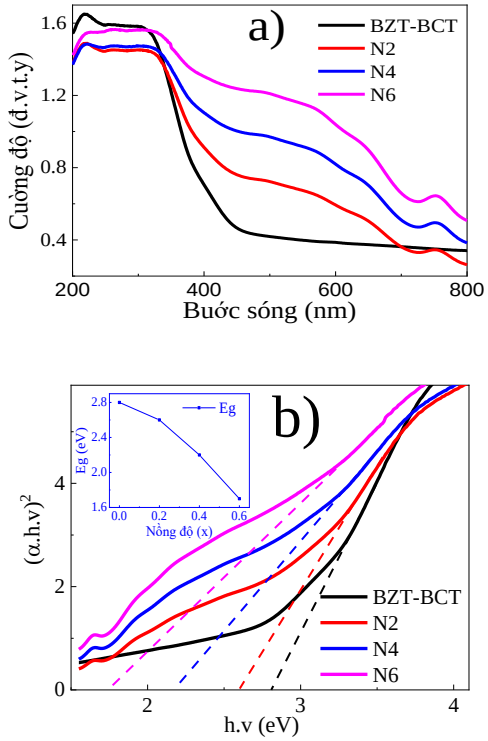


Hình 2: Phổ EDX của mẫu x = 0,6



Hình 3: a) Đường cong từ trễ và b) sự phụ thuộc của M_s, M_r, H_c vào x của hệ mẫu

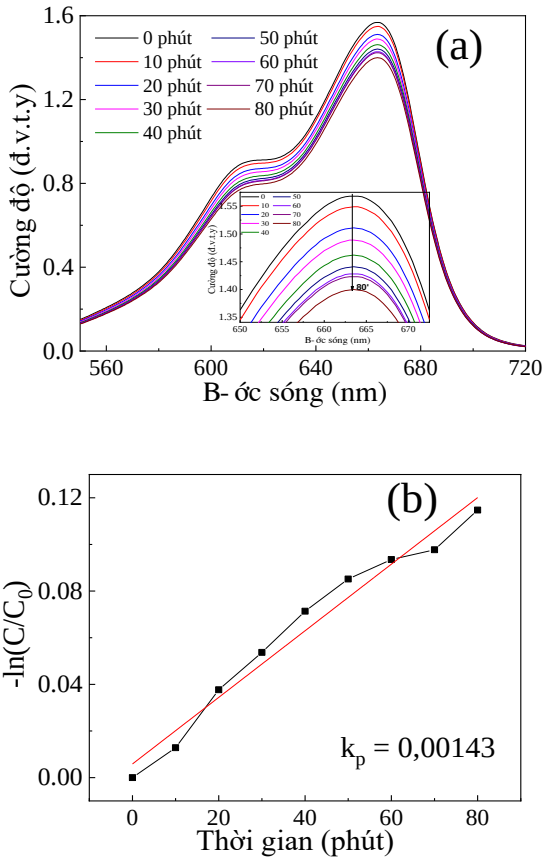
Kết quả khảo sát tính chất từ của vật liệu được đưa ra trên Hình 3. Nhận thấy là tất cả các đường cong M(H) đều thể hiện đặc tính sắt từ và đặc trưng từ mềm với vùng bão hòa rõ rệt. Khi *x* tăng từ 0 đến 0,6 giá trị từ hóa bão hòa (M_s) tăng mạnh từ 13 đến 68 emu/g, giá trị từ hóa dư (M_r) tăng 2,5 lần từ 0,67 lên 1,75 emu/g cho thấy khả năng giữ từ tính của vật liệu mạnh hơn, lưu giữ nhiều từ tính hơn, các mômen từ liên kết chặt chẽ và sắp xếp trật tự hơn trong khi đó giá trị H_c có xu hướng giảm nhẹ từ 68 Oe xuống 46 Oe. Việc gia tăng nồng độ NZFO vào nền vật liệu BZT-BCT đã làm tăng đáng kể từ độ bão hòa của vật liệu mà vẫn giữ được đặc tính từ mềm (dễ bị từ hóa, có độ từ thẩm cao và lực kháng từ thấp nhỏ hơn 1000 Oe).



Hình 4: a) Phổ UV_Vis và b) Năng lượng vùng cấm của hệ mẫu

Hình 4a trình bày độ hấp thụ theo bước sóng của vật liệu NZFO/BZT-BCT. Quan sát thấy các mẫu đều có bờ hấp thụ ở khoảng 400-500 nm và giảm dần khi bước sóng tăng. Độ rộng năng lượng vùng cấm (E_g) cũng được xác định thông qua đồ thị mối liên hệ của $(\alpha hv)^2$ và hv (hình 4b). Giá trị E_a giảm từ 2,8 *e*V xuống 1,7 *e*V, giúp tăng khả năng hấp thụ năng lượng để kích thích quá trình sinh ra các điện tử tự do trong dung dịch.

Đặc tính xúc tác áp điện của vật liệu N6 được trình bày ở Hình 5a. Phổ hấp thụ của thuốc nhuộm MB theo thời gian rung siêu âm khác nhau đối ở nhiệt độ phòng. Sau 80 phút rung siêu âm, nồng độ thuốc nhuộm MB tổng hợp đã giảm hơn 17 %. Quá trình xúc tác áp điện sẽ được đánh giá dựa trên tốc độ xúc tác áp điện thông qua đồ thị mối liên hệ giữa $-\ln\left(\frac{C}{C_0}\right)$ và thời gian, trong đó k_p là hằng số tốc độ phân hủy được xác định bằng giá trị độ dốc của đường thẳng (Hình 5b). Giá trị độ dốc mẫu được trích xuất với hệ số $k_p = 1.43\times10^{-3}$ phút^{-1} tương ứng với hệ số xác định $R^2 = 0{,}9858$.



Hình 5: a) Phổ hấp thụ tia UV của thuốc nhuộm MB sau khi rung siêu âm ở nhiệt độ phòng; b) Sự phụ thuộc của -ln(C/C$_0$) vào thời gian

KẾT LUẬN

Chế tạo thành công vật liệu tổ hợp NZFO/BZT-BCT với x = 0; 0,2; 0,4; 0,6 với kích thước trung bình khoảng 100 nm bằng phương pháp nghiền cơ năng lượng cao kết hợp xử lý nhiệt. Phổ nhiễu xạ tia X (XRD) xác nhận sự hiện diện độc lập của 2 pha dưới dạng vật liệu tổ hợp. Các đặc trưng sắt điện và sắt từ được cải thiện đáng kể so với vật liệu nền ban đầu, cụ thể giá trị từ hoá bão hoà (M_s) tăng mạnh từ 13 emu/g đến 68 emu/g; giá trị từ hóa dư (M_r) tăng 2,5 lần từ 0,67 emu/g lên đến 1,75 emu/g, cùng đó giá trị H_c có xu hướng giảm nhẹ từ 68 Oe xuống 46 Oe. Ngoài ra, năng lượng vùng cấm quang (E_g) giảm từ 2,8 *e*V xuống còn 1,7 *e*V khi tăng nồng độ NZFO từ 0 đến 0,6. Những cải thiện này cho thấy vật liệu NZFO/BZT-BCT là ứng viên tiềm năng cho ứng dụng phân hủy thuốc nhuộm tổng hợp bằng thiết bị rung siêu âm mở ra triển vọng trong xử lý môi trường nước bị ô nhiễm bởi thuốc nhuộm tổng hợp.

Lời cảm ơn: Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển khoa học và công nghệ Quốc gia (NAFOSTED) trong đề tài mã số 103.02-2021.145.

Tài liệu tham khảo

1. T.D. Thanh, B S. Tung, T.Q. Dat, D.C. Linh, B.X. Khuyen, L.T. Giang, P.T. Danh, and D.S. Lam, RSC Advances, 15, 30, 24679-24695 (2025).
2. P. Bansal, R. Syal, A.K. Singh, and S. Kumar, J Mater Sci: Mater Electron, 32, 25481-25492 (2021).
3. D.S. Lam, N.M. Hieu, D.D. Dung, D.C. Linh, N.N. Tung, N.T.V. Chinh, N.T. Huong, and T.D. Thanh, AIP Advances, 13, 11, 115212, (2023).
4. N.M. Mahmoodi, M. Bashiri and S. J. Moeen, Materials Research Bulletin, 47, 12, 4403-4408, (2012).
5. N. Jiang, Y. Yang, .-P. Zhou, J. JYang and P. Liu, Ceramics International, 42, 14, 15585-15591, (2016).
6. M. Sharma, T. Singhal, and R. Vaish, Journal of the American Ceramic Society, 105, 5, 3165-3176, (2022).
7. P. Dhiman, G. Rana, E.A. Dawi, A. Kumar, G. Sharma, A. Kumar, and J. Sharma, Tuning the Water, 15, 1, 187, (2023).

INFLUENCE OF FERROMAGNETISM ON FERROELECTRIC $Ba(Zr,Ti)O_3$ MATERIALS VIA SOLID SOLUTION OF $TrTiO_3$ (*Tr* = Fe, Co, Mn, Ni)

Ngo Huyen Ngan, Nguyen Hoang Thoan, Han Ngoc Anh, Do Duc Tho, Nguyen Dang Co, Dang Duc Dung*

Multifunctional Ferroics Materials Lab, Faculty of Engineering Physics,
Ha Noi University of Science and Technology, 1 Dai Co Viet road, Bach Mai, Ha Noi,

*Email: dung.dangduc@hust.edu.vn

Abstract:

$Ba(Zr,Ti)O_3$ (BZT), a lead-free ferroelectric material, is being actively investigated as a viable substitute for traditional lead-based compounds in electronic applications due to its favorable dielectric and ferroelectric properties as well as its environmental friendliness. In this study, BZT was doped with ilmenite-type $TrTiO_3$ (*Tr*=Fe, Co, Ni, Mn) using the solid-state reaction method, aiming to enhance ferroelectric properties while also adding ferromagnetic behavior. The structural and functional characteristics of the materials were investigated through X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy, polarization-electric field (P-E) hysteresis loops, and magnetization-field (M-H) curves. Additionally, computational simulations were conducted to investigate the effects of doping on crystal structure, band structure, and the role of cations in modulating the magnetic properties. This research contributes to the development of multifunctional lead-free materials with potential applications in energy storage devices, sensors, and next-generation electronic components.

Keywords: lead-free ferroelectric material, multiferroic materials, ferroelectric, ferromagnetic.

INTRODUCTION

Perovskite $BaTiO_3$ and its solid solutions are widely studied for their superior ferroelectric properties and broad applications in capacitors, sensors, and actuators [1]. Among them, $Ba(Zr,Ti)O_3$ (BZT) is particularly attractive because Zr substitution enhances thermal stability, broadens the phase transition region, and improves dielectric performance [2].

Introducing magnetic functionality into ferroelectric perovskites offers a pathway to multiferroics with potential in data storage, spintronics, and multifunctional devices [3]. Transition-metal titanates ($TrTiO_3$, *Tr* = Fe, Co, Mn, Ni) are promising dopants, as their partially filled d orbitals can induce magnetic ordering and interact with electric dipoles via spin-lattice coupling. While BZT exhibits excellent ferroelectricity, achieving robust multiferroic behavior requires compositional tuning [4].

Previous studies have shown that Zr substitution stabilizes the Curie temperature, whereas $TrTiO_3$ doping modifies lattice parameters, electronic structure, and spin states [5,6]. However, the combined effect of $TrTiO_3$ co-substitution in BZT under identical synthesis conditions remains largely unexplored.

Here, we report the synthesis of BZT ceramics doped with $TrTiO_3$ and systematically investigate their structural, ferroelectric, and magnetic properties. The results provide new insights into the composition-structure-property relationship, offering guidance for the design of multifunctional BZT-based multiferroics.

EXPERIMENTAL

In the present study, BZT ceramics were synthesized by incorporating $TrTiO_3$ with *Tr* = Fe, Co, Mn, Ni according to the formula $(1-x)Ba(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O_3$-$xTrTiO_3$ with x = 5 mol%, which are named BZT-5FTO, BZT-5CTO, BZT-5MTO, BZT-5NTO, respectively. The starting precursors included barium carbonate ($BaCO_3$), zirconium(IV) oxynitrate hydrate ($Zr(NO_3).6H_2O$), and tetraisopropoxytitanium ($C_{12}H_{28}O_4Ti$). Initially, $BaCO_3$ and $Zr(NO_3)_2.6H_2O$ were weighed and dissolved in a mixed solvent of acetic acid (CH_3COOH) and distilled water (DI-H_2O) under magnetic stirring. After complete dissolution, acetylacetone ($CH_3COCH_2COCO_3$) was added to the solution prior to the dropwise addition of $C_{12}H_{28}O_4Ti$ to prevent hydrolysis of Ti^{4+} cations. The resulting sol was stirred for 5 h, then dried at 100 °C until a dry gel was obtained, which was subsequently calcined at 900 °C for 5 h in air. For doped samples, after $C_{12}H_{28}O_4Ti$ addition, metal

nitrates ($Fe(NO_3).9H_2O$), ($Co(NO_3)_2.6H_2O$), ($Ni(NO_3)_2.6H_2O$), ($Mn(NO_3)_2$, 50 %), ($Cr(NO_3)_3.9H_2O$) were introduced before the same drying and calcination steps. The powder samples were pelletized with polyvinyl alcohol (PVA) as a binder using a hydraulic press. The resulting pellets were sintered at 550 °C for 1 h, followed by 1100 °C for 3 h.

The final powders were characterized for their structural, vibrational, optical, magnetic, and polarization-electric field properties using X-ray diffraction (XRD, Bruker D8 Advance), Raman spectroscopy (Renishaw plc), UV-Vis spectroscopy (Jasco V-670), magnetic hysteresis (M-H) measurements (VSM, Lakeshore 7404), and P-E hysteresis measurements (Precision LC II Ferroelectric Tester).

RESULTS AND DISCUSSION

The XRD patterns of the fabricated material system are presented in Figure 1(a). Measurements were performed over a 2θ range of 20-70°.

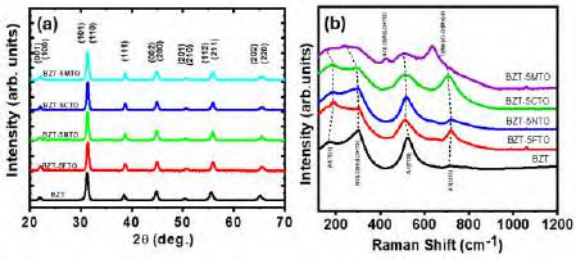


Figure 1: (a) XRD diffraction, (b) Raman spectra of pure and *Tr*TiO_3 (*Tr* = Fe, Co, Mn, Ni)-doped Ba(Zr,Ti)O_3 ceramic

All samples exhibited the characteristic diffraction peaks of tetragonal BZT, with no detectable secondary phases, confirming the formation of a single-phase tetragonal structure. The most intense reflection, corresponding to the (110)/(101) planes, appeared in the range of 2θ = 31°-32°. The lattice parameters (*a*, *c*), calculated using the Bragg equation, were obtained as follows (in Å): BZT (4.041, 4.067); BZT-5NTO (4.027, 4.030); BZT-5CTO (4.034, 4.040); BZT-5FTO (4.020, 4.045); and BZT-5MTO (4.020, 4.050). The lattice constants of the parent BZT sample are consistent with previously reported values [7]. Upon doping with *Tr*TiO_3 (*Tr* = Fe, Co, Mn, Ni), both lattice parameters decreased, which can be attributed to the difference in ionic radii between the dopant cations and the host ions. The substitution of these cations induces local lattice distortions but does not alter the overall tetragonal structure of BZT.

The ionic radii (Å) of the substitutional cations in high-spin (HS) and low-spin (LS) states are as follows: $Fe^{2+;}$ 0.78 (HS), 0.61 (LS); Fe^{3+}: 0.645 (HS), 0.55 (LS); Ni^{2+}: 0.69 (LS); Ni^{3+}: 0.74 (HS), 0.70 (LS); Ni^{4+}: 0.62 (HS); Mn^{2+}: 0.80 (HS); Mn^{3+}: 0.72 (HS), 0.785 (LS); Mn^{4+}: 0.53 (HS); Co^{2+}: 0.72 (HS); Co^{3+}: 0.75 (HS); and Co^{4+}: 0.54 (HS and LS). For comparison, the ionic radii of the host ions are: Ba^{2+}: 1.75; Zr^{4+}: 0.75; and Ti^{4+}: 0.56 [7-10]. The lattice vibrational properties were further examined using Raman spectroscopy in the wavenumber range of 150-1200 cm^{-1}, as shown in Fig. 1(b).

The undoped BZT sample exhibited vibrational modes consistent with previous reports. In the range of 150-200 cm^{-1}, the $A_1(TO_1)$ mode was observed, corresponding to the displacement of *A*-site cations. A distinct $B_1(LO)/E(LO+TO)$ mode appeared at 300 cm^{-1}, while the *B*-site-O stretching mode $A_1(TO_2)$ and the $A_1(LO_3)$ mode were detected at 525 cm^{-1} and 711 cm^{-1}, respectively [8, 10, 11]. Doping with *Tr*TiO_3 (*Tr* = Fe, Co, Mn, Ni) caused noticeable shifts in these modes, likely due to cation substitution at both *A*- and *B*-sites, which modifies the bond vibrations within the lattice. For the BZT-5$MnTiO_3$ sample, in addition to the characteristic modes, two additional peaks were detected: an $A_1(LO)/E(LO+TO)$ mode at 423 cm^{-1} and a Ti(Mn)-O-Zr(Mn)-O vibrational mode at 634 cm^{-1}, indicating the influence of Mn incorporation on the local lattice dynamics [8]. As shown in Fig. 2(a), the optical properties were investigated by UV-Vis absorption spectroscopy in the range of 250-850 nm. The undoped BZT sample exhibited strong absorption between 350 and 400 nm. Upon *Tr*TiO_3 doping (*Tr* = Fe, Co, Mn, Ni), distinct shifts in the absorption edge were observed. Notably, the Mn-doped BZT sample displayed weak absorption in the visible region, while all doped compositions showed generally reduced absorption intensity compared with pure BZT. The Ni-doped sample exhibited an absorption edge in the range of 350-375 nm. The optical band gap (E_g) was estimated from the absorption spectra using the Tauc relation, $(\alpha h\nu)^n = A(h\nu - E_g)$, where α is the absorption coefficient, h is Planck's constant, ν is the photon frequency, and n denotes the type of electronic transition (n=1/2 for allowed direct, 2 for allowed indirect, 3/2 for forbidden direct, and 3 for forbidden indirect). By plotting $(\alpha h\nu)^2$ versus $(h\nu)$ and extrapolating the linear region to α = 0, the band gap values were obtained. As shown in Fig. 2(b), all doped samples exhibit a clear narrowing of E_g, confirming that *Tr*TiO_3 incorporation effectively modifies the electronic structure of the BZT matrix.

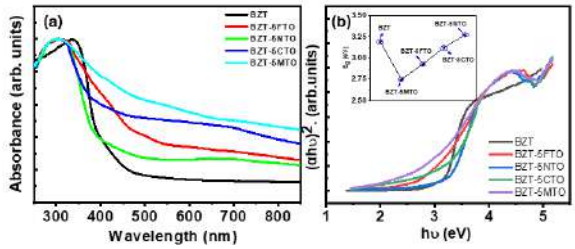


Figure 2: (a) UV-Vis absorbance spectra and (b) Tauc plots of pure and *Tr*TiO_3 (*Tr* = Fe, Co, Mn, Ni)-doped Ba(Zr,Ti)O_3 ceramics for band gap estimation

For the undoped BZT material, the optical band gap (E_g) was determined to be approximately 3.17 eV, consistent with previously reported values [8]. In contrast, the doped samples exhibited a noticeable narrowing of the band gap, with E_g values of 3.28, 3.14, 2.90, and 2.75 eV for the BZT-5NTO, BZT-5CTO, BZT-5FTO, and BZT-5MTO samples, respectively.

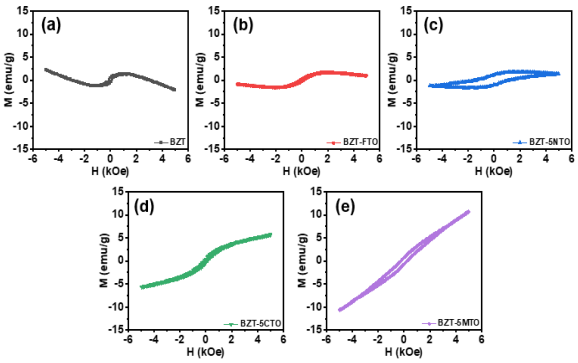


Figure 3: Room-temperature magnetization-field (M-H) hysteresis loops of (a) pure BZT and BZT doped with (b) FTO, (c) NTO, (d) CTO, and (e) MTO

The magnetic properties of the pure and doped BZT ceramics at room temperature were investigated using a vibrating sample magnetometer (VSM). Figure 3(a)-(e) presents the M-H hysteresis loops of the pure BZT and *Tr*TiO_3 modified Ba($Zr_{0.2}Ti_{0.8}$)O_3 materials with 5 mol.%. For pure BZT (Fig. 3 (a)), the M-H curve exhibits an inverted S-shape, indicative of weak ferromagnetism superimposed on a dominant diamagnetic response. Upon doping with 5 mol% *Tr*TiO_3, the hysteresis loops transform from the inverted S-type to a normal S-type, reflecting the enhancement of ferromagnetic ordering. Specifically, the BZT-5FTO sample (Fig. 3(b)) displays weak ferromagnetism with a small saturation magnetization (M_S), while the BZT-5NTO (Fig. 3(c)) and BZT-5CTO (Fig. 3(d)) samples also exhibit weak ferromagnetism at room temperature. In contrast, the BZT-5MTO sample (Fig. 3(e)) shows a tendency toward a ferromagnetic-to-paramagnetic transition.

The emergence of ferromagnetism in all doped samples can be attributed to the introduction of transition-metal cations with partially filled 3d orbitals, whose different spin arrangements result in unpaired spins that contribute to the net magnetic moment [13]. The coexistence of HS and LS states among the dopant cations, and their corresponding spin ordering, is illustrated schematically in Figure 4.

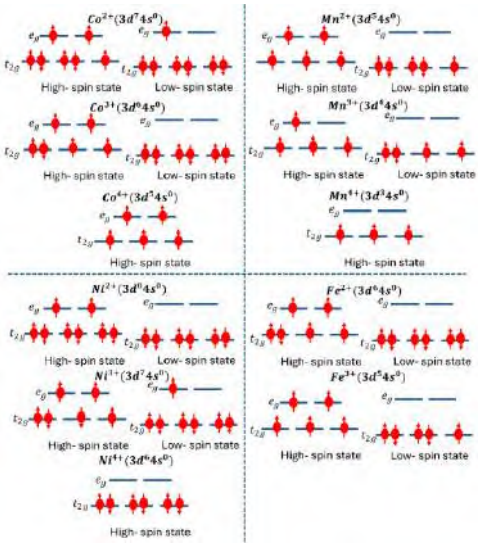


Figure 4: Schematic diagrams of possible spin configurations for Fe, Ni, Co, and Mn cations depending on oxidation and spin states

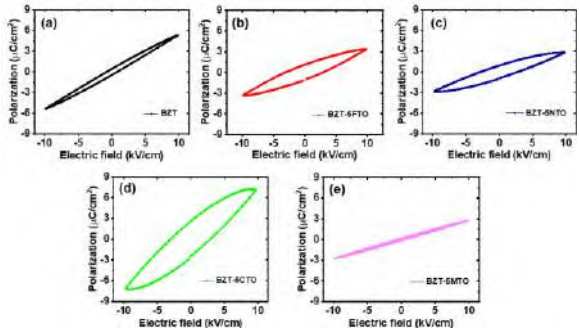


Figure 5. P-E hysteresis loops for (a) pure BZT, BZT doped with (b) FTO, (c) NTO, (d) CTO, and (e) MTO

As shown in Fig. 5, pure BZT exhibits a low remanent P-E response, indicative of weak ferroelectricity. In contrast, BZT-5FTO and BZT-5CTO show a pronounced enhancement in remanent polarization (P_r), reflecting improved domain alignment and stronger ferroelectric ordering [14]. BZT-5NTO displays a moderate improvement, whereas BZT-5MTO shows only a minor effect, likely due to mixed valence states or defect

compensation. The P-E hysteresis loops of FTO-, NTO-, and CTO-modified BZT reveal broader loops with increased coercive fields (E_C), while MTO-modified samples exhibit slimmer loops. The maximum polarization (P_m) values of FTO-, NTO-, and MTO-doped BZT are ~3 μC/cm^2, lower than that of pure BZT (~6 μC/cm^2).

Interestingly, the CTO-doped composition shows a higher Pm than pure BZT, suggesting enhanced polarization stability. These results indicated a competitive interplay between ferroelectric and ferromagnetic ordering in doped BZT, which may be further influenced by the site selectivity (*A*- or *B*-site) of the transition-metal dopants to form a crystalline solid solution.

CONCLUSION

In this study, $Ba(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O_3$ ceramics doped with *Tr*TiO_3 (*Tr* = Fe, Co, Mn, Ni) were synthesized via the sol-gel method, and their structural, vibrational, optical, and magnetic properties were systematically investigated. XRD confirmed that all doped samples retained the tetragonal perovskite structure, with slight lattice contractions arising from the smaller ionic radii of the dopant cations. Raman spectra exhibited peak shifts and additional vibrational modes, indicating dopant incorporation at both *A*- and *B*-sites and corresponding modifications of the local bonding environment. UV-Vis analysis revealed band-gap narrowing in all doped samples, most pronounced in the Mn-doped composition. Magnetic measurements showed that doping converted the weak antiferromagnetic response of pure BZT into ferromagnetic-like hysteresis, highlighting spin-lattice coupling and potential magnetoelectric interactions. These findings demonstrate that *Tr*TiO_3 substitution is an effective strategy for tailoring multifunctional properties in BZT, enabling the coexistence of enhanced ferroelectricity and ferromagnetism.

Acknowledgement: This work was supported by The Ministry of Education and Training, Viet Nam, under project number B2024.BKA.25. This research is funded by Hanoi University of Science and Technology (HUST) under project number T2024-PC-011.

References

1. V. Buscaglia, C. Randall, Journal of The European Ceramic Society, 40, 3744-3758 (2020).
2. L. Xu, Y. Xu, Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 31, 5492 – 5498 (2020).
3. H. Khan, T. Ahmad, Chinese Journal of Physics, 91, 199-219 (2024).
4. S. Dash, D. Pradhan, R. S. Kumari, M. Rahaman, C. Cazorla, K. Brajesh, A. Kumar, R. Thomas, P. Rack, D. Pradhan, Physical Review B, 104, 224105 (2021).
5. R. Pantou, C. Dubourdieu, F. Weiss, J. Kreisel, G. Kobernik, W. Haessler, Materials Science in Semiconductor Processing, 5, 237-241 (2002).
6. X. Pan, B. Meng, Q. Yang, X. Ping, C.Fang, Ceramics International, 50, 5806-5817 (2023).
7. L. Dang, L. Phuong, N. Lam, D. Van Thiet, N. Thoan, V. Lam, D. Van, D. Dung, Journal of Electronic Materials, 53, 7819-783 (2024).
8. D. Dung, L. Phuong, N. Lam, D. Van Thiet, L. Dang, N. Thoan, V. Lam, D. Van, Physica B: Condensed Matter, 694, 416444 (2024).
9. R. D. Shannon, Acta Cryst. A, 32, 751-767 (1976).
10. S. Parida, S. Rout, L. Cavalcante, A. Simoes, P. Barhai, N. Batista, E. Longo, M. Li, S. Sharma, Materials Chemistry and Physics, 142, 70-76 (2013).
11. I. Khmiri, I. Kriaa, H. Khemakhem, Journal of Alloys and Compounds, 956, 170357 (2023).
12. K. Maheshwari, A. R. Prasad, Y. Tayal, A. Rao, Optical Materials, 140, 113910 (2023).
13. N. Hong, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 303, 338-343 (2006).
14. D. Dung, N. Lam, L. Phuong, D. Tung, J. Singh, N. Thoan, V. Lam, D. Van, Journal of Solid State Chemistry, 350, 125495 (2025).

CHẾ TẠO VÀ NGHIÊN CỨU CẤU TRÚC VÀ TÍNH CHẤT TỪ CỦA VẬT LIỆU MÀNG MỎNG $BiFeO_3$ PHA TẠP Sm

Ngô Thu Hương[1,*], Phạm Xuân Thảo[2], Đào Sơn Lâm[3], Đỗ Thị Kim Anh[1]

[1]Trường Đại học Khoa học Tự nhiên - Đại học Quốc gia Hà Nội, Số 334 Nguyễn Trãi, Thanh Xuân, Hà Nội
[2]Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội, Số 298 Cầu Diễn, Tây Tựu, Hà Nội
[3]Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam,
Số 18 Hoàng Quốc Việt, Nghĩa Đô, Hà Nội

*Email: ngothuhuong2013@gmail.com

Tóm tắt:

Hệ vật liệu màng mỏng $Bi_{1-x}Sm_xFeO_3$ (x = 0; 0,1; 0,2) được bốc bay trên đế LAO bằng cách sử dụng kỹ thuật lắng đọng xung laser. Với hệ pha tạp 10 %, cấu trúc là hình thoi, nhưng khi nồng độ pha tạp lên tới 20 % thì có sự chuyển cấu trúc từ Rhombohedral sang cấu trúc Orthorhombic. Các mẫu có tính sắt từ với từ độ cực đại đạt 5 emu/cm^3 (x = 0,1) và 50 emu/cm^3 (x = 0,2), tương ứng. Kết quả XPS đã chỉ ra rằng, tính sắt từ quan sát được trong các mẫu màng được cho là do sự tồn tại đồng thời của ion Fe^{2+} và Fe^{3+} tạo điều kiện cho sự trao đổi kép thông qua oxy. Tỉ lệ Fe^{2+}/Fe^{3+} của các mẫu pha tạp 10 % và 20 % tương ứng là 50:50 và 43,6:56,4. Nghiên cứu đã kết hợp việc tính toán lý thuyết cho biết vai trò đóng góp của từng loại ion khác nhau lên tính chất cấu trúc và tính chất từ của hệ vật liệu.

Từ khóa: BFO, tính chất từ, màng mỏng, đất hiếm.

GIỚI THIỆU

Vật liệu đa sắt từ (multiferroic) là nhóm vật liệu đặc biệt, chúng vừa có tính sắt điện vừa có trật tự từ trong cùng một pha tinh thể. Chúng là loại vật liệu có tiềm năng ứng dụng lớn trong các lĩnh vực điện tử, lưu trữ dữ liệu, cảm biến và spintronics [1-4]. Trong số đó, vật liệu $BiFeO_3$ (BFO) nổi bật vì là hợp chất perovskite ABO_3 duy nhất duy trì tính đa sắt ổn định ở nhiệt độ phòng [2-4]. Ở điều kiện thường, BFO có cấu trúc trực thoi dạng (R3c) và là chất phản sắt từ loại G nhờ sự sắp xếp trật tự spin Fe^{3+} tạo cấu trúc xoắn [5]. Cấu trúc xoắn này có thể thay đổi khi chúng được đặt trong từ trường rất cao, khi giảm kích thước xuống kích thước nano mét, hoặc thay thế một phần Bi^{3+}/Fe^{3+} bằng ion tương đương từ đó mở ra hướng thiết kế thiết bị điện tử đa chức năng [6]. Do có những đặc điểm nổi trội như vậy nên trong những năm gần đây việc nghiên cứu về các loại vật liệu multiferroic được rất nhiều nhóm nghiên cứu quan tâm.

Một số kết quả nghiên cứu đã chỉ ra rằng bằng cách thay thế ion Bi^{3+} bằng ion đất hiếm hóa trị ba hoặc thay thế vào vị trí Fe bằng các ion kim loại chuyển tiếp thì cấu trúc cũng như tính chất từ của vật liệu thay đổi rõ rệt [7]. Các nghiên cứu về màng mỏng và mẫu khối của hệ $Bi_{1-x}RE_xFeO_3$ (RE = Nd, Sm) đã cho thấy sự hình thành cấu trúc giống $PbZrO_3$ trong khoảng nồng độ đất hiếm pha tạp nhỏ [6, 8]. Về mặt này, các tính toán ban đầu dựa trên lý thuyết hàm mật độ (DFT) đã đóng một vai trò quan trọng trong việc kiểm tra và dự đoán các tính chất từ, sắt điện và điện từ của mutiferroic bằng cách xác định vật liệu phù hợp. Phương pháp tiếp cận DFT dựa trên mô hình lý thuyết và sơ đồ Hamilton hiệu quả là chủ đề của một số công trình gần đây về BFO pha tạp đất hiếm (RE) trong đó chủ yếu nghiên cứu sự phụ thuộc của nhiệt độ tới hạn vào các nguyên tố đất hiếm [9].

Trong nghiên cứu này, chúng tôi nghiên cứu về màng mỏng $Bi_{1-x}Sm_xFeO_3$ (x = 0,1 và 0,2) đồng thời áp dụng tính toán lý thuyết để tìm vai trò đóng góp của các ion đất hiếm cho từ tính của vật liệu như thế nào. Các kết quả thực nghiệm và lý thuyết của chúng tôi cho thấy rằng bằng cách kiểm soát nồng độ pha tạp phù hợp, từ tính của màng $Bi_{1-x}Sm_xFeO_3$ tăng lên cỡ một bậc.

THỰC NGHIỆM

Các mẫu bia gốm $Bi_{1-x}Sm_xFeO_3$ (x = 0,1 và 0,2) được ép từ các bột của hệ vật liệu điều chế bằng phương pháp tự cháy sol-gel. Hệ $Bi_{1-x}Sm_xFeO_3$ có độ dày 200 nm được bốc bay bằng kỹ thuật PLD trong chân không cao với tia KrF có bước sóng λ= 248 nm; tốc độ lặp lại là 13 Hz và mật độ năng lượng là 2,1 J/cm^2). Các màng được bốc bay trên đế (001) $LaAlO_3$ (LAO) trong thời gian 30 phút. Trong quá trình bốc màng, nhiệt độ được giữ ở 700 °C và

áp suất riêng phần oxy là $1,4\times10^{-3}$ Torr. Sau khi kết thúc quá trình bốc màng, mẫu được ủ nhiệt ở 500 °C trong thời gian 60 phút và cuối cùng được làm lạnh chậm đến nhiệt độ phòng.

Phép phân tích cấu trúc được thực hiện bằng nhiễu xạ tia X độ phân giải cao (HRXRD) với bức xạ Cu Kα. Các đường từ độ phụ thuộc từ trường (MH) được đo trên thiết bị SQUID với từ trường trong khoảng từ 0-5 T. Phổ XPS được thực hiện với nguồn tia X Mg/Al.

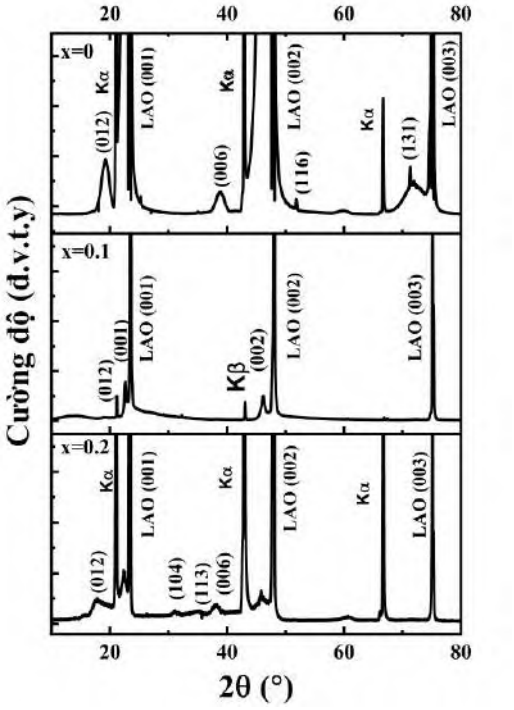
Phần tính toán được thực hiện bằng phương pháp sóng phẳng tăng cường tuyến tính hóa toàn bộ electron với bộ cơ sở quỹ đạo cục bộ dựa trên DFT được sử dụng phần mềm WIEN2k. Trao đổi và tương quan được xử lý trong phép xấp xỉ gradient tổng quát (GGA) của Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [10]. Để có thông tin về $BiFeO_3$ pha tạp Sm, chúng tôi đã thực hiện các tính toán DFT bằng cách áp dụng phương pháp siêu ô sau: một siêu ô 2×2×2 chứa 12 ô công thức $BiFeO_3$ cho cấu trúc hình thoi R3c và một siêu ô 2×2×1 chứa 8 ô công thức cho cấu trúc Pbnm trực giác và P4mm tứ giác. Trong mỗi siêu ô, một nguyên tử Bi được thay thế bằng một tạp chất đất hiếm Sm. Đối với tích phân trên vùng Brillouin, lưới điểm k Monkhorst-Pack 4×4×1 đã được sử dụng cho ô hình thoi trong khi lưới điểm 5×5×3 đã được áp dụng cho ô trực thoi và tứ giác. Sự hội tụ của các phép tính tự nhất quán đã đạt được với dung sai hội tụ năng lượng tổng thể là 0,1 mRy.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

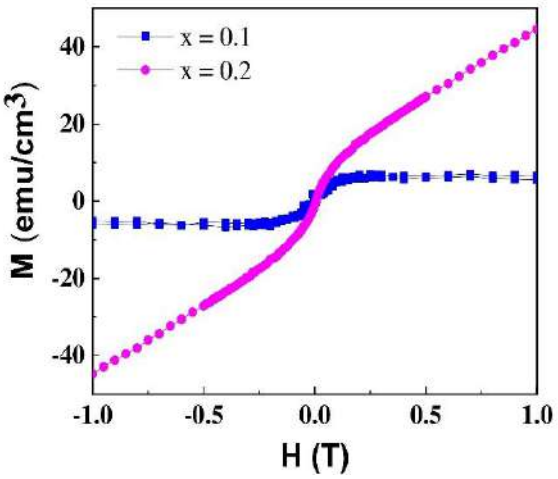
Phổ nhiễu xạ tia X của hệ $Bi_{1-x}Sm_xFeO_3$ (x = 0; 0,1 và 0,2) được đưa ra trên Hình 1. Đối với mẫu có thành phần pha tạp 10 % mẫu có cấu trúc đơn pha Rhombohedral (hình thoi) giống như cấu trúc của mẫu BFO chưa pha tạp. Khi nồng độ pha tạp tăng lên 20 % thì cấu trúc chuyển sang Orthohombic (trực thoi) và Tetragonal (tứ giác).

Hình 2 là đường từ độ phụ thuộc vào từ trường đo ở nhiệt độ phòng của các mẫu màng BFO pha Sm. Từ Hình 2 ta thấy tất cả các mẫu đều có tính chất sắt từ. Từ độ của mẫu pha tạp 10 % là 5 emu/cm^3 trong khi đó từ độ của mẫu pha tạp 20 % từ độ tăng rất nhiều lên tới 50 emu/cm^3 tại từ trường H = 1 Tesla.

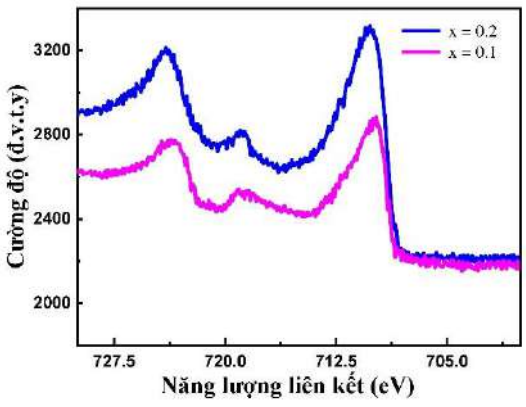
Kết quả này cũng được thể hiện so với mẫu pha tạp Pr, Nd [7, 8]. Điều đó có thể giải thích vai trò đóng góp của ion đất hiếm làm tăng đáng kể tính chất từ của vật liệu vì mẫu BFO khi chưa pha tạp chúng là chất phản sắt từ [1].



Hình 1: Phổ nhiễu xạ tia X của hệ $Bi_{1-x}Sm_xFeO_3$



Hình 2: Từ độ phụ thuộc vào từ trường của các mẫu $Bi_{1-x}Sm_xFeO_3$ đo ở nhiệt độ phòng



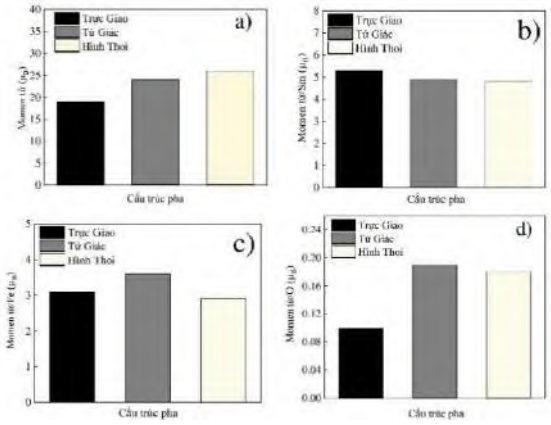
Hình 3: Phổ XPS của hệ mẫu $Bi_{1-x}Sm_xFeO_3$

Hình 3 là phổ XPS cho hệ mẫu $Bi_{1-x}Sm_xFeO_3$ (x = 0,1 và 0,2). Từ hình dạng của các đỉnh cho thấy tồn tại cả Fe^{2+} và Fe^{3+} trong thành phần của mẫu.

Có thể thấy rằng sự tồn tại đồng thời Fe^{2+} và Fe^{3+} được cho là có lợi cho pha sắt từ trong màng BFO do sự trao đổi kép giữa Fe^{2+} và Fe^{3+} thông qua vai trò trung gian của oxy. Khi nồng độ pha tạp x = 0,1 thì tỷ lệ Fe^{2+}/Fe^{3+} là 50/50 nhưng chuyển thành 43,6/56,4 khi x = 0,2. Việc tăng mạnh từ độ trong mẫu pha tạp x = 0,2 là do sự thay đổi tỉ lệ ion Fe^{2+}/Fe^{3+} và một phần do sự thay đổi cấu trúc mà ra.

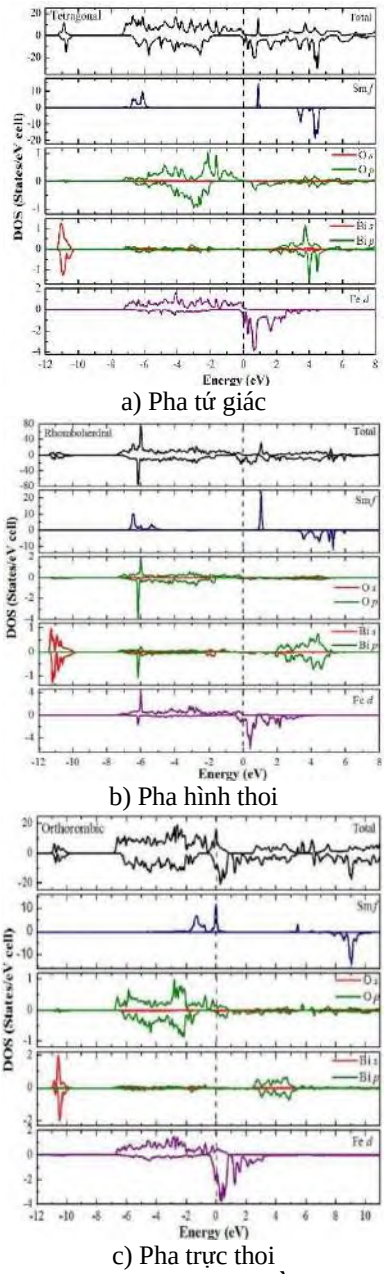
Do thành phần mẫu x = 0,2 có từ tính tăng rất mạnh nên trong phần tính toán này chúng tôi chỉ tính toán cho thành phần x = 0,2. Hình 4 là kết quả tính toán tổng giá trị mômen từ của mẫu $Bi_{0,8}Sm_{0,2}FeO_3$ trong ba pha cấu trúc và đóng góp mômen từ trên mỗi nguyên tử của các ion đất hiếm, sắt và oxy. Trục y hiển thị các giá trị mômen từ được tính bằng μ_B. Các giá trị tính toán được đưa ra trên các Hình 4a-d.

Mômen từ nguyên tử của mỗi pha cấu trúc đóng góp đều lớn hơn 20 μ_B, trong đó pha hình thoi thể hiện tổng mômen từ lớn nhất đạt hơn 26 μ_B (Hình 4a). Nếu xét vai trò riêng của từng nguyên tố đất hiếm, sắt và ôxy đóng góp trong từng pha cấu trúc lại có sự khác nhau rõ rệt (Hình 4b). Mômen từ trên nguyên tử của nguyên tố Sm ở pha trực giao là lớn nhất, đạt hơn 5 μ_B. Trong khi đó, mômen từ trên mỗi nguyên tử Fe nhỏ hơn và đạt giá trị lớn nhất với pha tứ giác (Hình 4c). Trong Hình 4d, các giá trị mômen từ trên nguyên tử của O ta thấy độ phân cực lớn nhất nằm ở pha tứ giác nhưng độ lớn của chúng rất nhỏ, nhỏ hơn vài chục lần so với mômen từ trên nguyên tử của Sm. Kết quả tính toán lý thuyết cũng phù hợp với kết quả thực nghiệm về từ tính của mẫu x = 0,2 lớn hơn nhiều so với thành phần x = 0,1 do vai trò của ion đất hiếm.



Hình 4: a) Tổng mômen từ của mẫu $Bi_{0,8}Sm_{0,2}FeO_3$ cho cả 3 pha; và mômen từ/nguyên tử của Sm (b); Fe (c); và O (d).

Để hiểu được cơ chế từ hóa và vai trò của pha tạp ion đất hiếm trong vật liệu BFO đối với các pha khác nhau, các cấu trúc điện tử đã được tính toán. Hình 5 đưa ra sự phân cực spin toàn phần và một phần của mẫu màng $Bi_{0,8}Sm_{0,2}FeO_3$ đối với cả ba pha cấu trúc.



a) Pha tứ giác

b) Pha hình thoi

c) Pha trực thoi

Hình 5: Phân cực spin toàn phần và một phần DOS cho mẫu $Bi_{0,8}Sm_{0,2}FeO_3$ đối với cả 3 pha

Từ kết quả trên Hình 5 ta thấy: các pha tứ giác (Hình 5a) và pha hình thoi (Hình 5b) gần như giống nhau về sự chiếm giữ spin quỹ đạo và khác với pha trực thoi (Hình 5c). Với pha trực thoi, dải spin cực đại và cực tiểu năng lượng thấp nhất của dải hóa trị kéo dài trong khoảng -11 eV đến -10 eV và nó chủ yếu bao gồm các

trạng thái Bi 6s và O 2p. Các dải spin cực đại và cực tiểu xuất hiện xung quanh mức Fermi, trong khoảng từ -1,0 eV đến 1,0 eV, chủ yếu là do trạng thái Fe 3d tương tác với trạng thái O 2p. Nhận thấy rằng các trạng thái Sm 4f trong spin đa số được chèn vào dưới mức Fermi khoảng -1,5 eV, trong khi ở các trạng thái Sm 4f spin cực tiểu không bị chiếm giữ là khoảng 9 eV trên mức Fermi.

KẾT LUẬN

Chúng tôi đã thành công trong việc chế tạo hệ màng mỏng $Bi_{1-x}Sm_xFeO_3$ (x = 0,1 và 0,2). Với hệ pha tạp 10 % cấu trúc là hình thoi, mẫu thể hiện tính sắt từ với từ độ cực đại của mẫu là khá nhỏ đạt cỡ 5 emu/cm^3 ở giá trị từ trường 1 Tesla. Khi nồng độ Sm pha tạp tăng đến 20 % thì có sự chuyển pha cấu trúc từ hình thoi sang trực thoi và tứ giác. Độ lớn của từ độ tăng lên hàng chục lần so với thành phần mẫu pha tạp 10 %. Sự tăng này được giải thích là do sự cùng tồn tại của Fe^{2+} và Fe^{3+} thông qua trao đổi kép với oxy cũng như thay đổi tỉ lệ Fe^{2+}/Fe^{3+} trong từng thành phần mẫu.

Việc áp dụng tính toán lý thuyết tổng mômen từ và sự đóng góp của từng loại nguyên tử trong các pha khác nhau cho thấy sự thay đổi độ phân cực của màng BFO theo pha tạp các ion đất hiếm Sm là khác nhau. Từ các kết quả thực nghiệm và lý thuyết của chúng tôi đã cho thấy rằng bằng cách kiểm soát nồng độ pha tạp ion đất hiếm Sm, ta có thể điều chỉnh tính chất từ của màng BiFO để vật liệu có thể phù hợp với các mục đích ứng dụng trong lĩnh vực điện tử spin.

Lời cảm ơn: Tác giả xin cảm ơn Souraya Goumri Said và Mohammed Benali Kanoun tại viện Kỹ thuật Georgia Atlanta, Mỹ đã giúp đỡ trong phần tính toán lý thuyết.

Tài liệu tham khảo

1. S.R. Flores, O. Pérez-Delgado, N. Naveda-Renny, S.M. Benites, M. de la Cruz-Noriega, D.A.D. Narciso. Environmental Research. Eng. Manag. 78, 19-27 (2022).
2. S.J.R. Flores, L.M.A. Silva, J.A.R. Lopez, A.S. Sizov, N.A. Emelianov. Ferroelectrics 543, 107-114 (2019).
3. R. Nazario-Naveda, S. Rojas-Flores, L. Juárez-Cortijo, M. Gallozzo-Cardenas, F.N. Díaz, L. Angelats-Silva, S.M. Benites. Batteries 8, 63 (2022).
4. R.F. Segundo, D. La Cruz-Noriega, R. Nazario-Naveda, S.M. Benites, D. Delfín-Narciso, L. Angelats-Silva, F. Díaz. GoldenBerry Fermentation 8, 256 (2022).
5. V. Reddy, D. Kothari, A. Gupta, S. Gupta. J. Phys.: Condens. Matter 24, 336005 (2022).
6. D.A. Rusakov, A.M. Abakumov, K. Yamaura, A. A. Belik, G. Van Tendeloo and E. Takayama-Muromachi. Chem. Mater. 23, 285 (2011).
7. P.X. Thao, D.S. Lam, N.H. Yen, N. H. Dan, N.T. Huong. Proceedings of the 11th international workshop on advanced materials science and nanotechnology, 120 (2024).
8. S. Karimi, I.M. Reaney, Y. Han, J. Pokorny, I. Sterianou. Ceramics. J. Mater. Sci. 44, 5112 (2009).
9. S. Jena, S. Bhattacharya, S. Datta. Computational Materials Science 204, 111107 (2024).
10. J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865-3868 (1996).

ELECTRICAL PROPERTIES OF $CoTiO_3$-MODIFIED $Ba(Zr,Ti)O_3$ SOLID SOLUTION STUDIED BY COMPLEX IMPEDANCE METHOD

Truong The Truong, Tran Minh Quang, Nguyen Hoang Thoan*, Dang Duc Dung

School of Engineering Physics, Hanoi University of Science and Technology,
No. 1 Dai Co Viet Road, Hanoi, Vietnam

*Email: thoan.nguyenhoang@hust.edu.vn

Abstract:

Multiferroic $CoTiO_3$-modified $Ba(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O_3$ materials, with $CoTiO_3$ molar concentrations ranging from 0.5 % to 9 %, in the form of a single-phase perovskite solid solution, were successfully prepared using a simple chemical method. This study focuses on analyzing the electrical properties of the material via the complex impedance spectroscopy (CIS) method. The impedance study reveals the presence of two types of relaxation processes, originating from grain and grain boundary contributions. The conductivity activation energies for both mechanisms were found to be in the range of 0.76–1.2 eV. The concentration-dependent electrical properties are considered to be influenced by the presence of oxygen vacancies.

Keywords: $Pb(Zr,Ti)O_3$, $BaTiO_3$, complex impedance spectroscopy.

INTRODUCTION

Multiferroic materials, which exhibit ferroelectric, ferromagnetic, or ferroelastic properties, are pivotal in materials science for applications in sensors, actuators, memory devices, and magnetoelectric systems [1]-[3]. Their ability to couple multiple ferroic orders, such as magnetoelectric coupling, offers functionalities unattainable in single-phase materials. However, many high-performance examples, such as $Pb(Zr,Ti)O_3$ (PZT), contain toxic lead, raising environmental and health concerns [4]. This has driven extensive research into lead-free alternatives, including $Ba(Zr,Ti)O_3$ (BZT), $KNaNbO_3$ (KNN), and $BiFeO_3$ (BFO), which offer comparable ferroelectric properties with reduced environmental impact [5].

BZT is a lead-free perovskite ferroelectric widely studied for its dielectric and piezoelectric properties but suffers from low dielectric constant, high dielectric loss, and defect-related ionic conductivity, often due to oxygen vacancies. Transition-metal doping, such as Ni or Co, effectively enhances dielectric, electrical, and magnetic properties. Ni improves dielectric constant and reduces loss, while Co in $Ba(Sr,Ti)O_3$ (BST) strengthens magnetism and reduces dielectric loss [6][7]. $CoTiO_3$-doped BZT narrows the bandgap from 3.19 eV to 3.11 eV and boosts magnetism, suggesting its potential as a multiferroic material [8]. However, detailed studies on the electrical properties of $CoTiO_3$-modified BZT, particularly using advanced techniques like complex impedance spectroscopy (CIS), remain limited. CIS is a powerful tool for characterizing polycrystalline ceramics, allowing separation of grain (bulk) and grain-boundary contributions. Complex impedance analysis across broad frequency and temperature ranges reveals conduction mechanisms, dielectric relaxation, and defect chemistry, all vital for understanding electronic performance. In perovskite oxides, defects such as oxygen vacancies often dominate ionic conductivity and dielectric behavior.

In this study, $CoTiO_3$-modified BZT solid solutions, with molar concentrations ranging from 0.5 % to 9 %, were synthesized via a simple chemical method, yielding single-phase perovskite structures. CIS was employed to investigate their electrical properties, including capacitance, dielectric constant, electric loss, resistivity, and conductivity, over the frequency range of 0.1 kHz to 13 MHz and at temperatures from room temperature to 600 °C.

EXPERIMENTAL METHOD

Materials preparation: $Ba(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O_3$ (BZT) and $CoTiO_3$-doped $Ba(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O_3$ materials (denoted as BZT-xCTO, where x = 0.5, 1, 3, 5, 7, and 9 represent the mol.% of $CoTiO_3$ dopant), were synthesized via a simple wet-chemical route as described in [8], using appropriate carbonate, nitrate, and alkoxide precursors. All synthesized

samples exhibited a single-phase perovskite structure [8].

Characterization: Electrical properties were characterized using complex impedance spectroscopy (CIS) with an impedance analyzer over a frequency range of 0.1 kHz to 13 MHz. Measurements were conducted from room temperature to 600 °C, with temperature control achieved using a programmable furnace. Samples were prepared by applying silver paste electrodes to both faces of the sintered pellets, followed by firing at 600 °C. Impedance data were collected at temperature intervals of 25 °C.

The conductivity was calculated from the resistance values, and activation energies were determined using the Arrhenius equation:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-\frac{E_a}{k_B T})$$

where: σ is the conductivity, σ_0 is the pre-exponential factor, E_a is the activation energy, k_B is Boltzmann's constant (8.617×10^{-5} eV/K), and T is the absolute temperature. The dielectric constant was derived from the complex impedance data as functions of frequency and temperature.

The activation energy was determined from the slope of ln(σ) versus 1/T plots:

$$E_a(eV) = -slope.k_B$$

The dielectric constant (ε) was calculated using:

$$\varepsilon = \frac{C.d}{\varepsilon_0 S}$$

where: C is the capacitance (F), d is the sample thickness (cm), ε_0 is the permittivity of free space (8.86×10^{-14} F/cm), and S is the electrode area (cm^2).

RESULT AND DISCUSSION

The impedance spectroscopy analysis demonstrates that $CoTiO_3$ doping concentration significantly influences the electrical transport properties of BZT samples, with systematic variations observed across different concentration ranges and temperature conditions.

The Nyquist plots reveal distinct impedance behaviors across different $CoTiO_3$ doping concentrations. At low doping levels 0.5-3 mol% (Fig.1 a-c), two subtly overlapping semicircles indicate cooperative bulk grain and grain boundary conduction mechanisms. Co^{2+} substitution for Ti^{4+} creates oxygen vacancies that serve as hopping centers, increasing charge carrier density. Temperature elevation from 30°C to 600 °C provides thermal activation for charge transport, which cause both semicircles to contract simultaneously toward the coordinate origin, demonstrating negative temperature coefficient behavior through hopping conduction via oxygen vacancies.

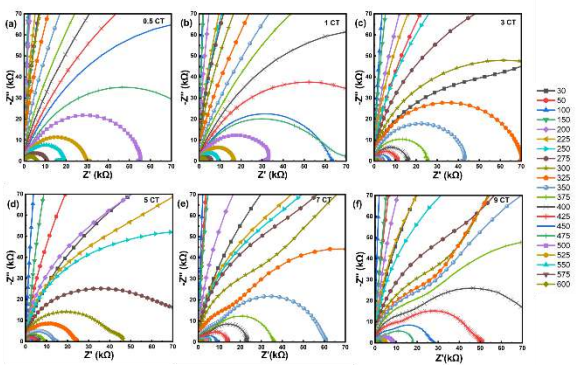


Figure 1: Nyquist plots (−Z″ vs. Z′) of $Ba(Zr,Ti)O_3$ doped with $CoTiO_3$ (a) 0.5 %, (b) 1 % , (c) 3 %, (d) 5 %, (e) 7 %, and (f) 9 % $CoTiO_3$, measured over the temperature range of 30 to 600 °C

At higher doping concentrations 5-9 mol% (Fig.1 d-f), the plots resolve into two distinct semicircles representing efficient dual-pathway conduction. The high-frequency semicircle corresponds to intragranular hopping conduction with reduced bulk resistance, while the low-frequency semicircle emerges from grain boundaries. Boundary creates additional conductive pathways and mitigate space-charge polarization effects. Microstructural reorganization enhances grain adhesion and concentrates oxygen vacancies at interfaces, amplifying Maxwell-Wagner polarization. This optimization establishes parallel conduction channels that substantially enhance overall conductivity compared to low doping levels.

The activation energy (E_a) analysis of $CoTiO_3$-doped BZT samples (Fig. 2) reveals a non-monotonic dependence on doping concentration, providing critical insights into the conduction mechanisms. The activation energy begins at approximately 1.07 eV for 0.5 mol% doping, decreases to 0.9 eV at 1 mol%, rises to a peak of approximately 1.20 eV at 3 mol% before reaching a minimum 0.7 eV at 5 mol%. At higher doping levels 7 and 9 mol%, E_a increases again to approximately 0.90-1.02 eV.

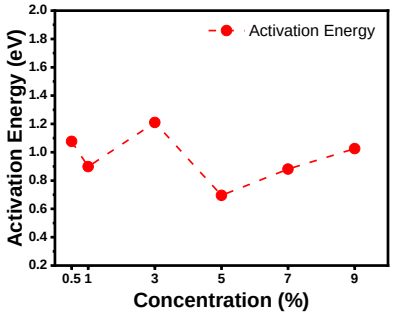


Figure 2: Extracted activation energy (E_a) as a function of $CoTiO_3$ doping concentration

The initial decrease at 1 mol% reflects sufficient oxygen vacancies that facilitate charge carrier hopping by reducing energy barriers within the crystal lattice. The peak at 3 mol% indicates excessive doping introduces structural inhomogeneities, where oxygen vacancies are no longer uniformly distributed but trapped at grain boundary regions, reducing the efficiency of the hopping process. The 5 mol% minimum shows the optimal vacancy concentration and the initial formation of secondary $CoTiO_3$ phases at grain boundaries. This configuration creates additional conduction pathways, enabling charge carriers to move both within bulk grains and across grain boundaries.

Correlation with the Nyquist plot analysis confirms these mechanistic interpretations. The 5 mol% sample, which exhibits the lowest activation energy, also maintains the smallest semicircle radii at both high and low frequencies, demonstrating superior electrical conductivity from both bulk grains and grain boundaries. Conversely, the 3 mol% sample with the highest activation energy displays relatively large semicircles with poorly defined separation between grain and grain boundary contributions, indicating significant impedance in both regions due to insufficient oxygen vacancy concentration in the primary conduction pathways. At 7 mol% and 9 mol%, the slight increase in activation energy corresponds to enlarged semicircles compared to the 5 mol% composition, confirming that excessive secondary phase formation creates localized impedance barriers that reduce overall conduction efficiency.

At low frequencies 10^2-10^3 Hz, Fig.3, dielectric constant ε of $CoTiO_3$-doped BZT ranges from only a few hundreds for low doping to over 4×10^3 for the best composition, mainly due to Maxwell-Wagner polarization mechanisms. In this regime, oxygen vacancies and grain boundaries have sufficient time to redistribute charges under the alternating electric field, producing strong polarization. As frequency exceeds 10^4 Hz, the dielectric constant ε decreases rapidly as charge carriers fail to follow field variations, eventually approaching the intrinsic lattice contribution of the perovskite structure at 10^6-10^7 Hz.

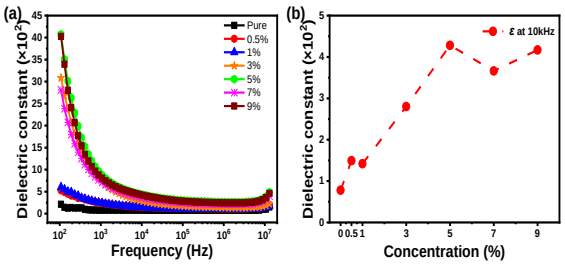


Figure 3. (a) Dielectric constant (ε) versus frequency for the same range of $CoTiO_3$ dopant levels (b) variation of the permittivity (10 kHz) with $CoTiO_3$ concentration

The influence of $CoTiO_3$ concentration on dielectric constant ε demonstrates clear optimization around 5 mol%. At 0.5-1 mol%, the low-frequency dielectric constant reaches only several hundred units due to insufficient oxygen vacancy concentration for strong Maxwell-Wagner polarization. Increasing concentration to 3-5 mol% raises ε to 2.9×10^3 and 4.2×10^3, attributed to optimal vacancy density and formation of secondary $CoTiO_3$ phases along grain boundaries that amplify polarization effects. However, exceeding 5 mol% doping results in slightly reduced dielectric constants (4.0×10^3 and 2.7×10^3) at 7-9 mol% because excessive secondary phase agglomeration creates non-conductive regions and non-uniform oxygen vacancy distribution, thereby diminishing polarization capability at boundary regions. These results demonstrate that achieving maximum dielectric constant requires optimized $CoTiO_3$ content, where oxygen vacancies and secondary phases synergistically enhance polarization effects.

The observed non-monotonic variation in electrical properties, with optimal performance at 5 mol.% $CoTiO_3$ (minimum E_a ~0.7 eV and maximum ε ~4.2×10^3), aligns with our previous findings on the same $CoTiO_3$-modified BZT solid solution system [8]. In that study, we reported a reduction in the optical band gap from 3.19 eV to 3.11 eV with increasing $CoTiO_3$ content, attributed to the formation of impurity states and oxygen vacancies induced by Co incorporation at both A- and B-sites of the perovskite structure. This band gap narrowing correlates with the enhanced

conductivity observed here via CIS, as oxygen vacancies facilitate charge carrier hopping, reducing E_a and boosting dielectric polarization through Maxwell-Wagner effects.

Furthermore, the ferroelectric properties in the prior work showed a complex dependence on doping level: low $CoTiO_3$ concentrations (0.5-1 mol.%) suppressed remanent polarization P_r decreasing from 0.43 μC/cm^2 in pure BZT to 0.06 μC/cm^2 at 1 mol.%), while higher levels (up to 9 mol.%) enhanced it, reaching maximum polarization (P_m~4.52 μC/cm^2), P_r ~1.81 μC/ cm^2, and coercive field (E_c ~0.34 kV/mm) at 9 mol.%. This enhancement at higher doping is consistent with the grain boundary contributions identified in our Nyquist plots (Fig. 1d-f), where secondary $CoTiO_3$ phases amplify interfacial polarization. However, the optimal doping for dielectric constant and conductivity in this CIS analysis (5 mol.%) slightly differs from the ferroelectric optimum (7-9 mol.%), suggesting that while oxygen vacancies promote bulk conduction at moderate doping, excessive phases at higher levels may introduce non-conductive barriers, as evidenced by the slight increase in E_a beyond 5 mol.%.

Magnetic properties from the previous study also complement these results: room-temperature ferromagnetism was achieved with maximum magnetic moment ~16.8 emu/g at 9 mol.%, driven by $Co^{2+/3+}$-oxygen vacancy-$Co^{2+/3+}$ interactions (F-center model). The presence of oxygen vacancies, confirmed by XPS analysis showing mixed Co valences (Co^{2+}, Co^{3+}, Co^{4+}) and reduced Ti^{4+}/Zr^{4+} states [8], thus serves as a unifying mechanism across optical, magnetic, ferroelectric, and impedance-derived electrical behaviors. This multifaceted role underscores the potential of $CoTiO_3$-modified BZT as a lead-free multiferroic, where defect engineering via doping tunes multiple functionalities.

CONCLUSION

Complex impedance spectroscopy analysis demonstrates that 5 mol% $CoTiO_3$ doping optimizes the electrical properties of $Ba(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O_3$, achieving a minimum activation energy of 0.7 eV and a maximum dielectric constant of ~4.2×10^3. The study identifies dual conduction mechanisms through grain bulk and grain boundary pathways, with electrical performance showing non-monotonic variation with dopant concentration. In comparison with our prior investigation [8], the electrical properties elucidated by CIS reveal a complementary perspective to the optical, magnetic, and ferroelectric behaviors of $CoTiO_3$-modified BZT. While ferroelectric polarization peaks at higher doping (7-9 mol.% $CoTiO_3$), the impedance analysis highlights optimal conductivity and dielectric performance at 5 mol.%, both influenced by oxygen vacancy density. This synergy positions $CoTiO_3$-modified BZT as a versatile lead-free multiferroic candidate, with tunable properties for applications in capacitors, sensors, and magnetoelectric devices. Future studies should integrate CIS with ferroelectric hysteresis measurements to further probe defect dynamics across doping regimes.

References

1. S. Dong et al., Adv. Phys., 64, 5–6, 519–626 (2015).
2. R. Ramesh and N. A. Spaldin, in Nanoscience and Technology: A Collection of Reviews from Nature Journals, 6, 1, Nature Publishing Group, 20–28 (2009).
3. N.A. Spaldin et al., Phys. Today, 63, 10, 38–43, (2010).
4. B. Malič et al., in Encyclopedia of Materials: Technical Ceramics and Glasses: 3, Elsevier, V3-358-V3-368 (2021).
5. A.C. Hernández-Moreno et al., Materials (Basel)., 16, 6, 2268(2023).
6 N.H. Thoan et al., Appl. Phys. A Mater. Sci. Process., 127, 7 (2021).
7 L. Gao, J. Zhai, and X. Yao, Appl. Surf. Sci., 255, 8, 4521–4525 (2009).
8 L.H. Dang et al., J. Electron. Mater., 53, 12, 7819–7838 (2024).

TENSILE STRENGTH OF 3D PRINTING SAMPLE AT DIFFERENT ORIENTATIONS USING STEREOLITHOGRAPHY METHOD

Nguyen Hong Thang[1,*], Nguyen Hong Trong[2], Pham Thi Hong Nga[2]

[1]Faculty of Shipbuilding Mechanics, Naval Technical College,
No. 1295A Nguyen Thi Dinh, Cat Lai, Ho Chi Minh City
[2]Faculty of Mechanical Engineering, Ho Chi Minh City University of Technology and Education,
No. 1 Vo Van Ngan, Thu Duc, Ho Chi Minh City

*Email: nguyenhongthang1993@gmail.com

Abstract:

The 3D printing angle, also known as the printing orientation, is a crucial factor influencing the mechanical properties of materials in 3D manufacturing and processing. As the printing angle changes, the solidification and curing process of the material also change accordingly. This change can affect the crystal structure and the formation of interlayer bonds. However, printing at inclined angles can also lead to deformation, size discrepancies, and mechanical variations during the cooling process. The current research project explores the impact of layer orientation on various mechanical properties of polymer materials produced using the SLA method. Five different printing angles, 0º, 22.5º, 45º, 67.5º, and 90º, have been employed to print samples for analyzing the mechanical properties of the materials. To conduct different mechanical tests, including tensile strength tests, they have been carried out following their respective standards. The study has revealed that the printing angle plays a significant role in the behavior of corresponding mechanical properties. As the printing angle is altered from 0° to 90°, the tensile strength of the material has a tendency to reduce. At 0°, the printed layers are perpendicular to the vertical plane and exhibit the maximum tensile strength. With an increase in angle, the layers become inclined or perpendicular to the tensile force direction, causing a decline in load-bearing ability due to the transmission of tensile forces through weaker interlayer bonds. Especially at 90°, the printed layers are more susceptible to separation, and thus the tensile strength reduces notably. The larger the angle, the lower the tensile strength of the material, therefore. These results highlight the necessity to choose a proper printing orientation to maximize desired mechanical properties in polymer material fabricated by the SLA process.

Keywords: 3D printing, SLA, tensile strength, stress, strain.

INTRODUCTION

Stereolithography (SLA) is among the 3D printing technologies that make use of UV-hardened photopolymer resins to produce parts with high detail. SLA material research concentrates significantly on mechanical and chemical properties and interaction capabilities of photopolymers since they are critical to ensuring maximum performance and usability of printed materials. Photopolymers are photosensitive materials in which chemical reactions are triggered by UV light, causing the resin to transform from a liquid to a solid state. These qualities render SLA-based materials most appropriate for high surface quality and accuracy. Mechanical Properties of SLA Photopolymer Resins: SLA 3D printing photopolymer resins possess some of the most significant mechanical properties, including tensile strength, hardness, and flexural strength. Literature shows the tensile strength of SLA materials can be influenced by the printing angle, with smaller angles producing better tensile performance due to the alignment of the printed layers with the tensile force direction. In addition to tensile strength, hardness and flexural strength are also a function of the structure and orientation of the printed layers. Although photopolymer resins are generally not as flexible as thermoplastics, they can be reinforced to enhance their load-carrying ability through post-processing like UV curing or using reinforcing additives. Such a revelation makes the final product suitable for applications requiring mechanical strength, from medical devices to industrial manufacturing. SLA photopolymers are made up of monomers, oligomers, and photoinitiators that polymerize when triggered by UV, curing the liquid resin. Stringent control of the process gives the required strength, hardness, and chemical resistance.

Numerous studies have demonstrated that printing orientation plays a critical role in determining the tensile properties of 3D-printed components. Specimens printed at 0° relative to the loading direction consistently exhibit the highest tensile strength, primarily due to the optimal alignment of printed layers [1-3]. In contrast, printing at 45° or

increasing the layer thickness tends to degrade mechanical performance, leading to reduced strength and structural integrity [3, 4]. Additionally, fracture toughness and elastic behavior are significantly influenced by raster angle and build orientation [4, 6]. For instance, vertically printed ULTEM® 9085 parts show enhanced interlayer bonding and improved thermal resistance [5], whereas PLA specimens demonstrate considerable sensitivity to both layer orientation and layer thickness, affecting their overall mechanical response [7]. SLA photopolymer resins directly respond to UV or laser light to form layer-by-layer solidification in the printing process. The polymerization process is controlled by the reaction of the resin with UV light and affects the precision and strength of the final part. To achieve optimized printing, the viscosity of the photopolymer is important in maintaining controlled resin flow and uniform layer coverage. Resin with excessively high viscosity will reduce the surface quality and result in structural defects, whereas low-viscosity resin might not maintain the uniformity of printed layers. SLA parts are created by merging polymer layers on top of one another, forming weak interfaces along the regions where the layers merge. The study is important since it seeks to investigate the anisotropic behavior of 3D-printed SLA parts, which needs more research.

We conducted comprehensive tests and detailed analyses of the mechanical properties of various samples with utmost meticulousness. By thoroughly examining these properties, we aimed to assess the influence of the printing angle on the strength of the samples produced using the SLA method. Our evaluation included measuring tensile strength. This rigorous and meticulous approach enabled us to determine how different printing angles affected the SLA-printed samples' overall structural integrity and performance.

MATERIALS AND EXPERIMENTAL

SLA RESIN UV Table 1 illustrates the resin's material properties. Samples were prepared for five different printing orientations, namely 0º, 22.5º, 45º, 67.5º, and 90º, as depicted in Figure 1. Tensile strength testing following ASTM D638 standards was conducted using the Instron 5566 universal testing machine, which can support loads of up to 10 kN (Figure 2). All printed samples were cleaned with alcohol to remove any residual resin. The parts were then left for one hour to allow isopropyl alcohol to evaporate entirely after the washing process.

Table 1: Properties of SLA RESIN UV plastic

Attribute	Unit	RESIN UV
Viscosity	MPa.s	300-650
@30ºC (Liquid)	g/cm3	1.05-1.25
Density	MPa	19.9±10 %
@25ºC (Liquid)	MPa	197.4±10 %
Tensile Strength	%	75.7±10 %
Tensile Modulus	MPa	12.6±10 %
Elongation at Break	MPa	420.8±10 %
Flexural Strength	J/m	736±10%

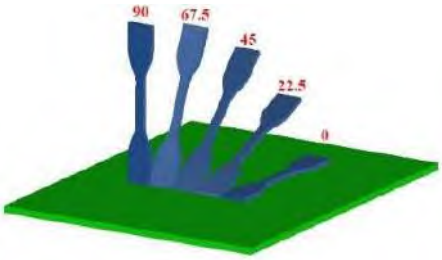


Figure 1: Five different printing orientations

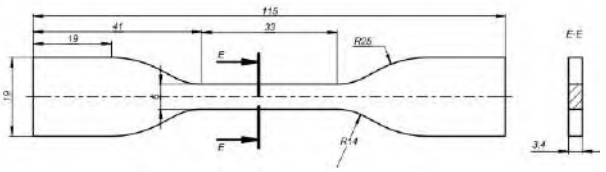


Figure 2: Tensile testing sample

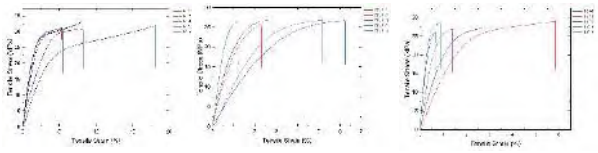
Tensile tests were conducted on samples with different printing orientations to assess the impact of orientation on mechanical properties. ASTM D638 standards were used to prepare samples for tensile testing in this study. The samples measured 115 mm, with a gauge length of 50 mm and a width of 19 mm, ensuring the testing area met standard dimensions. The gauge section width was 13 mm, and the thickness remained consistent at 3.4 mm (Figure 4). These dimensions align with the ASTM D638 requirements for tensile specimens, optimizing the consistency and reliability of the mechanical test results. Five samples were printed for each angle. The tests were performed using an Instron 5566 universal testing machine, chosen for its high load capacity of up to 10 kN, suitable for the tests, and a fixed testing speed of 5 mm/min.

RESULTS AND DISCUSSION

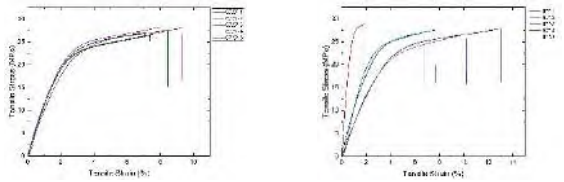
Figure 3 shows the samples after SLA 3D printing. In order to calculate Stress (N/mm²) and Strain (%), we apply the formulas according to the ASTM D638 standard.

Figure 3: The samples after SLA 3D printing

Tensile strength and strain of a 3D-printed plastic sample are measured and calculated using standardized procedures after testing. Strain (ε): The formula used is ε = ΔL/L0, where ΔL is the sample elongation and L0 is the original gauge length. Tensile strength (σtensile): is calculated by dividing the maximum force applied to the specimen (Fmax) by the sample's original cross-sectional area (A0). The formula is σtensile = Fmax/A0, where Fmax is measured in Newtons (N), and A0 is measured in square millimeters (mm²).



a) 0° sample **b)** 22.5° sample **c)** 45° sample



d) 67.5° sample **e)** 90° sample

Figure 4: Stress-strain plot of samples printed at different printing angles (a) printing angle of 0°, (b) printing angle of 22.5°, (c) printing angle of 45°, (d) printing angle of 67.5°, (e) printing angle of 90°

The stress-strain curves for all printing orientations are presented in Figure 4, which demonstrates the maximum tensile strain. At 0°, the material shows the highest tensile strain at break (10.47 %), indicating excellent ductility and elongation. The 22.5° orientation significantly drops to 3.49 %, suggesting reduced ductility. significant variation across different printing angles (0°, 22.5°, 45°, 67.5°, and 90°). The 0° orientation produced the highest tensile stress and the widest strain range (~20 %), particularly in specimen No. 5. At 22.5°, both tensile stress and strain range were reduced (~7 %). While 45° specimens (No. 2 and No. 3) presented comparatively high tensile stress, they had the smallest strain range (~6 %). When the angle was 67.5°, the strain range reached ~10 %, and at 90°, specimens manifested steadily high stress with a wide strain range (~14 %). In general, the 0° orientation gave the best mechanical performance, and 45° gave the lowest ductility and 22.5° the lowest tensile strength.

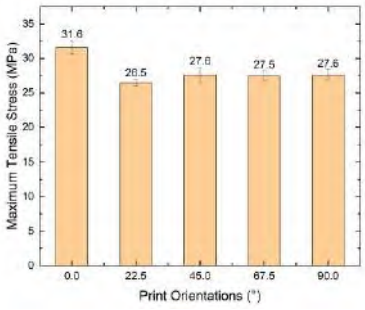


Figure 5: Maximum tensile stress of samples printed at different printing angles

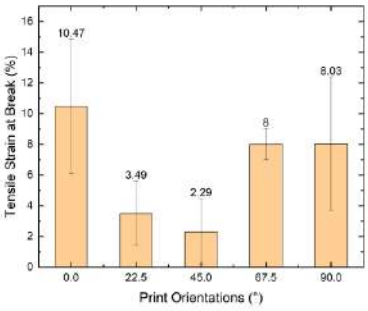


Figure 6: Maximum tensile strain of samples printed at different printing angles

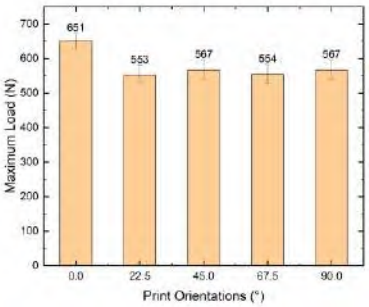


Figure 7: Maximum tensile load of samples printed at different printing angles

Figure 5 illustrates the tensile strength test procedure and outcomes. The highest tensile strength was for the 0° print orientation because it experienced more contact with the print surface and fewer support structures, having improved interlayer alignment. Tensile strength for 22.5°, 45°, 67.5°, and 90°, however, was not significantly different, demonstrating that print orientation has minimal effect on tensile strength beyond the 0° orientation. At 45°, the tensile strain further decreases to 2.29 %, indicating brittleness. However, at 67.5°, the tensile strain increases to 8 %, showing improved ductility. The 90° orientation also exhibits relatively high tensile strain at break (8.03 %), indicating good ductility but still less optimal than 0°. At the two angles without support, 0º and 90º, the elongation is

the highest due to the absence of support, allowing the printed layers to align parallelly with each other, thereby increasing the tensile strength of the samples.

Figure 7 indicates the variation of maximum tensile load with orientation. It increases marginally from 0º to 22.5º as the alignment of layers is improved, then decreases between 22.5º and 45º due to misalignment-induced shear failure. The decreasing trend is extended to 67.5º, with a minimum when layers are perfectly perpendicular to the load direction at 90º. The findings of the experiments demonstrate an extreme influence of printing direction on the mechanical properties of SLA. For 0º specimens exhibited best performance with tensile strength of 21.5±1.2 MPa and strain at break of 10.5±0.6 %, which corroborates Torrado and Roberson [1] that yielded values of around 22 MPa and 8 %. With an increase in the angle to 22.5º and 45º, tensile strength decreased to 14.8±0.9 MPa and 13.5±1.1 MPa, and strain decreased considerably to 3.5% and 2.3%, respectively. The results agree well with Vega et al. [2] and Rankouhi et al. [3], who reported tensile strengths of 15-16 MPa and strains of roughly 3% at similar orientations. At larger angles (67.5º and 90º), tensile strength further lowered to 12.7±1.0 MPa and 11.9±0.8 MPa, but strain values came back to almost 8%, close to the values reported by Zaldivar et al. [5] and Hamid et al. [7]. These findings confirm that a 0º orientation provides maximum strength, and intermediate orientations (22.5º-45º) produce maximum decline in mechanical performance. Parallel, 90º-printed samples retained a degree of ductility despite compromised load capacity. Quantitative cross-study comparisons such as these serve to highlight the validity of present results and confirm the overriding significance of printing direction in determining the mechanical integrity of SLA-printed components.

CONCLUSION

In this study, the effect of printing orientation on the tensile behavior of SLA-printed polymer samples was evaluated quantitatively. The results clearly showed that 0º printed samples possessed the highest tensile strength (21.5±1.2 MPa) and strain (10.5±0.6 %), which was highly comparable to earlier reported data [1, 2]. As orientation angle increased, tensile strength reduced monotonically with minimum values at 90º (11.9±0.8 MPa), whereas ductility showed a pronounced drop at intermediate angles (22.5º-45º) and partial restoration at higher angles (67.5º-90º). These trends are in very good accord with earlier findings [3-7], thereby confirming the credibility of present results. Cumulatively, the findings highlight that 0º printing orientation yields optimal mechanical performance, and intermediate orientations significantly lower the material strength and ductility. The consistency of the findings with the literature available highlights the robustness of the findings and provides practical guidelines for the selection of appropriate printing orientations for SLA-based additive manufacturing.

References

1. A.R. Torrado, D.A. Roberson, Journal of Failure Analysis and Prevention, 16, 1, 154-164 (2016).
2. V. Vega, M.D. Monzón, P. Hernández, M.D. Marrero, Z. Ortega, Journal of Materials Engineering and Performance, 20, 6, 978-988 (2011).
3. B. Rankouhi, S. Javadpour, F. Delfanian, T. Letcher, Journal of Failure Analysis and Prevention, 16, 3, 467-481 (2016).
4. T.D. McLouth, K. Ramani, V. Sundararaghavan, Additive Manufacturing, 18, 103-109 (2017).
5. R.J. Zaldivar, D.B. Witkin, T.D. McLouth, D.N. Patel, K. Schmitt, J. P. Nokes, Additive Manufacturing, 13, 71-80 (2017).
6. H. Gonabadi, F. Lofaj, C. Slebodnick, Z. Slebodnick, The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 1-26 (2022).
7. R.A. Hamid, S.N.H. Husni, T. Ito, Malaysian Journal on Composites Science & Manufacturing, 8, 1, 11-23 (2022).

ENHANCEMENT OF FERROELECTRIC PROPERTIES IN FERROMAGNETIC MATERIALS VIA THE INCORPORATIONS OF FERROELECTRICALLY ACTIVE TI CATIONS

Nguyen Thi Lan Anh[1], Nguyen Hoang Thoan[1], Han Ngoc Anh[1], Nguyen Dang Co[2], Do Duc Tho[1], Dang Duc Dung[1,*]

[1]Faculty of Engineering Physics, Ha Noi University of Science and Technology, 1 Dai Co Viet, Bach Mai, Hanoi, Vietnam
[2]Faculty of Engineering Physics and Nanotechnology, University of Engineering and Technology, Vietnam National University, Hanoi, 144 Xuan Thuy, Cau Giay, Hanoi, Vietnam

*Email: dung.dangduc@hust.edu.vn

Abstract:

$Co_{1.5}Fe_{1.5}O_4$ with a spinel structure is a typical ferromagnetic material known for its high durability, stability, and strong magnetic properties. It was doped with Ti^{4+} - a ferroelectrically active cation - using the sol-gel method. The primary objective is to investigate the effect of partially substituting Ti^{4+} ions into the $Co_{1.5}Fe_{1.5}O_4$ lattice on the modulation of lattice parameters, magnetic properties, and enhancement of ferroelectric characteristics. Consequently, Ti^{4+}-doped $Co_{1.5}Fe_{1.5}O_4$ materials demonstrate promising potential for multifunctional device applications such as sensors and spintronic devices.

Keywords: Multiferroic, spinel, ferromagnetic, ferroelectric, doped.

INTRODUCTION

Cobalt ferrite ($CoFe_2O_4$) is a ferromagnetic material with a spinel ferrite structure, possessing outstanding characteristics such as high coercivity, moderate saturation magnetization, and excellent chemical and mechanical stability [1]. Thanks to these properties, $CoFe_2O_4$ has promising applications in magnetic data storage, magnetic imaging, and sensing devices [2, 3]. The ability to tune its electrical and magnetic properties through chemical modification makes $CoFe_2O_4$ a versatile platform for the development of material technologies [3, 4].

In recent years, research on multiferroic materials has become a growing trend. These systems exhibit both ferroelectric and ferromagnetic properties within the same phase. Such materials have attracted increasing attention because they can generate new functionalities, such as magnetoelectric coupling, with potential applications in the development of sensors, spintronic devices, and memory storage [5]. However, conventional spinel ferrite materials like $CoFe_2O_4$ are generally non-ferroelectric due to their centrosymmetric structure [6]. Therefore, mechanisms to break the symmetry are required to induce ferroelectricity [7, 8]. One effective method is cation doping, $Co_{1.5}Fe_{1.5}O_4$ (CFO) was synthesized using the sol-gel method in which ions are substituted into the crystal lattice to tailor the structure and functional properties of the material [9, 10]. In particular, co-doping with transition metals and ferroelectrically active ions such as Ti^{4+} has shown great potential for enhancing dielectric and ferroelectric responses while maintaining strong magnetic properties [4]. The incorporation of Ti^{4+} can induce lattice distortion, alter exchange interactions, and create favorable conditions for multiferroic behavior [11, 12].

EXPERIMENTAL

The fabrication process of CFO and CFO-*A*TO (*A* = Cr, Mn, Fe, Co, Ni) via the sol-gel method is described as follows Fig. 1.
The starting materials included $Co(NO_3)_2.6H_2O$ and $Fe(NO_3)_3.9H_2O$, which served as Co and Fe sources. The dopant precursors consisted of $C_{12}H_{28}O_4Ti$, $Ni(NO_3)_2.6H_2O$, $Cr(NO_3)_3.9H_2O$, and $Mn(NO_3)_2$, 50 % solution. To prepare the solvent, $CH_3COCH_2COCH_3$, CH_3COOH, and DI-H_2O were used. First, CH_3COOH was dissolved in DI-H_2O to obtain solution A. $CH_3COCH_2COCH_3$ was then added dropwise into A to complete the solvent preparation, yielding solution B. For CFO, $Co(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$ was added to B and stirred until completely dissolved (solution C), followed by the addition of $Fe(NO_3)_3{\cdot}9H_2O$ to obtain solution D.

Figure 1: Sol-gel processing used to fabricate the pure CFO materials and CFO co-doped with *A*TO (*A* = Cr, Mn, Fe, Co, Ni) materials

For CFO-*A*TO, after preparing the solvent, $C_{12}H_{28}O_4Ti$ was added to solution B and stirred until clear and homogeneous. Then, $Co(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$,$Ni(NO_3)_2.6H_2O$,$Cr(NO_3)_3.9H_2O$ and $Mn(NO_3)_2$ solution were sequentially added into B and stirred until fully dissolved to form solution C, followed by the addition of $Fe(NO_3)_3.9H_2O$ to obtain solution D. Solution D was dried at 100°C to obtain a dry gel, which was ground, pre-calcined at 500 °C for 1 hour, and sintered at 900-1000 °C for 5 hours in air.

RESULTS AND DISCUSSION

The structural characteristics of the materials were investigated using X-ray diffraction (XRD) analysis with an X-ray diffractometer-Bruker D8 Advance. Fig. 2(a) presents the XRD patterns in the diffraction angle range of 15°-70° for the CFO sample and CFO-*A*TO samples with *A* = Cr, Mn, Fe, Co, Ni at a concentration of 5 mol.%. Based on the positions and corresponding intensities of the diffraction peaks in the XRD patterns, it is evident that both the CFO and CFO-*A*TO samples possess a cubic structure. No extra peaks were observed in the XRD patterns, confirming that the fabricated materials are single-phase with a spinel crystal structure and space group Fd3m. The XRD results indicate that the *A* and Ti cations are randomly substituted into the CFO crystal lattice. The influence of *A* and Ti cations on the CFO crystal lattice is shown in Fig. 2(b), where the XRD patterns of the CFO and CFO-*A*TO sample in the 2θ range of 34.5°-36.5° exhibit the (311) main diffraction peak. Although no new diffraction peaks appear, a shift of the (311) main diffraction peak is observed for the CFO-*A*TO samples with *A* = Cr, Mn, Fe, Co, Ni at a concentration of 5 mol.%. The variation of the peak position is complex. This change can be explained by the differences in ionic radii between the dopant metal cations Cr^{2+} (0.80 Å), Ni^{2+} (0.69 Å), Mn^{2+} (0.83 Å) and Ti^{4+} (0.61 Å) when they are randomly distributed at the positions of Co^{2+} (0.83 Å) and Fe^{3+} (0.63 Å) in the crystal lattice structure [13].

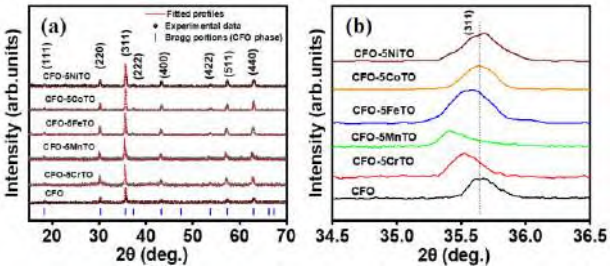


Figure 2: (a) XRD patterns of pure and CFO material co-doped with *A*TO (*A* = Ni, Co, Fe, Mn, and Cr) at a doping with 5 mol.%, and (b) enlarged view in the 2θ range from 34.5° to 36.5° highlighting the (311) peak for comparison

To further analyze the detailed crystal structure parameters, the XRD data were refined using the Rietveld method, as shown by the red lines in Fig. 2(a). The shapes of the diffraction peaks for all samples were modeled using the pseudo-Voigt function. The lattice parameter values obtained from 8.3403 Å to 8.3865 Å.

The lattice vibration characteristics of the fabricated materials were examined using Raman scattering spectroscopy, measured by a Renishaw inVia Raman Microscope. Fig. 3 presents the Raman spectra of the CFO sample and the CFO-*A*TO at a doping concentration of 5 mol.%. The Raman spectra show well-defined scattering peaks, indicating good crystallinity of the obtained samples. This observation is consistent with the XRD results, in which the crystal planes of the materials are clearly visible in the diffraction patterns.

However, several Raman scattering peaks tend to overlap with each other. The vibrational modes of the CFO sample were deconvoluted using Lorentzian fitting. The results are shown in Fig. 3, where the black curve represents the original spectral data, and the red curve represents the fitted spectrum corresponding to the Raman peaks after analysis. Comparison with the $CoFe_2O_4$ material reported by Chandramohan et al. shows that the obtained vibrational modes are quite similar [14].

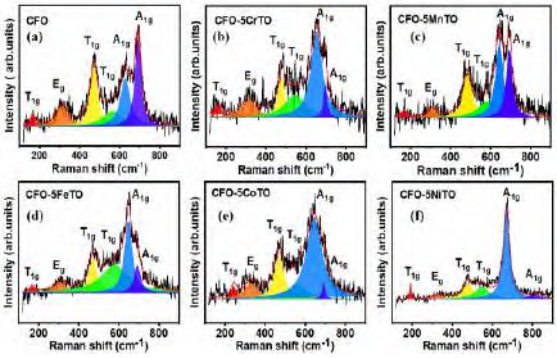


Figure 3: Raman scattering spectra of (a) CFO and the CFO-*ATO* (*A* = Cr, Mn, Fe, Co, Ni) at a concentration of 5 mol.% for: (b) CFO-5CrTO; (c) CFO-5MnTO; (d) CFO-5FeTO; (e) CFO-5CoTO; (f) CFO-5NiTO

The vibrational modes of the pure CFO sample were identified at 176 cm^{-1}, 318 cm^{-1}, 472 cm^{-1}, 562 cm^{-1}, 628 cm^{-1}, and 692 cm^{-1}, and were assigned to the corresponding modes T_{1g}, E_g, T_{1g}, T_{1g}, A_{1g}, and A_{1g}, respectively [14]. The Raman spectra of the doped samples reveal a systematic shift of the A_{1g} mode accompanied by a broadening of the full width at half maximum (FWHM) compared to pure CFO.

The random distribution of *A*-site cations and Ti simultaneously within the crystal lattice of CFO is predicted to indirectly affect the material's band structure. The UV-Vis spectral analysis results, through optical characteristics, can describe the indirect changes in the band structure of CFO-*ATO* samples, measured with the UV-Vis spectrophotometer Jasco V-750. The absorption spectra of pure CFO and the CFO-*ATO* samples at a doping with 5 mol.% were measured in the photon wavelength range from 250 nm to 800 nm, as shown in Fig. 4. Observing the absorption spectrum of the pure CFO sample, the absorbance varies strongly in the range of 250-400 nm, and after 400 nm the material reaches saturation. From the absorption spectra and the relevant formulas, the band gap energy (E_g) can be calculated using Tauc's method. The value of E_g is related to the absorption energy and the photon energy according to the following equation: $(\alpha hv)^n = (hv - E_g)$. For CFO and CFO-*ATO*, the band gap corresponding to a direct transition (n = 2) lies in the range of 3.2-3.3 eV, while that corresponding to an indirect transition ($n = \frac{1}{2}$) lies in the range of 0.9-1.1 eV. This variation serves as indirect evidence of *A*-site cation substitution in the CFO crystal lattice upon 5 mol.% CFO-*ATO* doping.

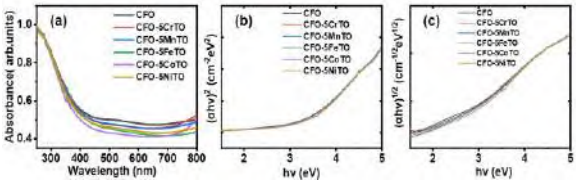


Figure 4: (a) Absorption spectra, (b) plot of $(\alpha hv)^2$ versus photon energy (hv), and (c) plot of $(\alpha hv)^{1/2}$ versus photon energy (hv) for CFO and CFO-*ATO* samples with *A* = Cr, Mn, Fe, Co, Ni at a concentration of 5 mol.%

The effect of (*A*,Ti) co-doping, with *A* = Cr, Mn, Fe, Co, Ni at 5 mol.%, on the magnetic properties of CFO is shown in Fig. 5. The M-H loop of CFO, measured using a Vibrating Sample Magnetometer (VSM, Lakeshore 7404), exhibits the characteristic shape of a ferromagnetic material. The remanent magnetization (M_r) and coercive field (H_C) values of 8.8 emu/g and 137.6 Oe, respectively. The saturation magnetization (M_S) of the pure CFO sample is 47.1 emu/g. These results are in good agreement with those reported by A. K. Sinha et al [15]. For the CFO-*ATO* samples at 5 mol.%, the highest saturation magnetization (*M*s) is obtained for CFO-5FeTO (49.4 emu/g) and the lowest for CFO-5NiTO (41.4 emu/g), with values for CFO-5CrTO (47.3 emu/g), CFO-5MnTO (46.7 emu/g), and CFO-5CoTO (42.2 emu/g).

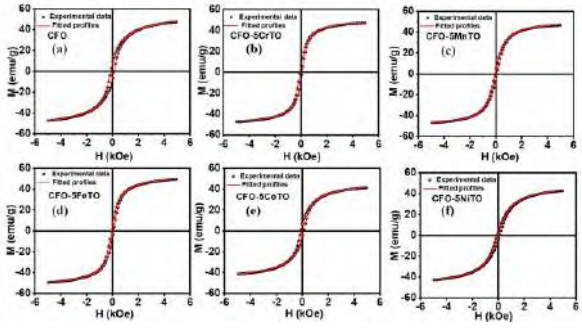


Figure 5: M-H loop of (a) CFO and the CFO-$ATiO_3$ at a concentration of 5 mol.% for: (b) CFO-5CrTO; (c) CFO-5MnTO; (d) CFO-5FeTO; (e) CFO-5CoTO; and (f) CFO-5NiTO

The remanent magnetization (M_r) ranges from 4.6 to 6.8 emu/g, and the coercive field (H_C) lies between 71.1 and 119.1 Oe, indicating that the random distribution of *A* and Ti cations in the crystal lattice does not eliminate the ferromagnetic nature of CFO at room temperature.

The dependence of electric polarization on the electric field for pure CFO and the CFO-*A*TO at a doping with 5 mol.% of *A*TO as solid solution, is shown in the P-E loop in Fig. 6, was measured using the Precision LC II Ferroelectric Tester.

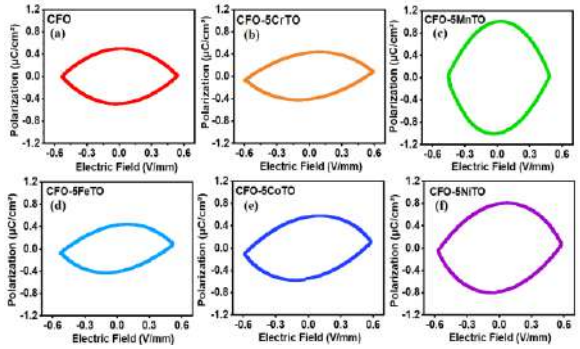


Figure 6: P-E loop of (a) CFO and the CFO-*A*TiO$_3$ at a concentration of 5 mol.% for: (b) CFO-5CrTO; (c) CFO-5MnTO; (d) CFO-5FeTO; (e) CFO-5CoTO; (f) CFO-5NiTO

The doped CFO materials exhibit weak ferroelectric behavior similar to that reported by Yu et al [16]. However, the measured P-E loops deviate from the theoretical form expected for ferroelectric materials and appear degraded due to the influence of high intrinsic electrical conductivity. This effect primarily originates from the small-polaron electron hopping mechanism between Fe^{2+}/Fe^{3+} ions, which is governed by the density of oxygen vacancies. The resulting increase in conductivity gives rise to significant leakage currents, distorting the ferroelectric loops and obscuring the genuine polarization signal, there by considerably affecting the reliability of the measurements.

CONCLUSION

In this work, the doping of Ti^{4+} ions into spinel-structured CFO ferrite synthesized by the sol-gel method has been effective in tuning the lattice parameters and significantly influencing the magnetic properties. The partial substitution of Ti^{4+} ions not only preserves the inherent ferromagnetic behavior of CFO but also enhances its ferroelectric properties, demonstrating the multifunctional nature of the material. These improvements indicate that Ti^{4+}-doped CFO materials hold great potential for advanced applications in sensors and spintronic devices. Future studies may focus on optimizing the doping concentration and further exploring the interaction mechanisms between magnetic and electric properties to design materials suitable for specific multifunctional applications.

Acknowledgement: This work was supported by The Ministry of Education and Training, Viet Nam, under project number B2024.BKA.25. This research is funded by Hanoi University of Science and Technology (HUST) under project number T2024-PC-011.

References

1. R.N. Bhow, Mater. Res. Bull, 50, 476 (2014).
2. P. Kashid, H.K. Suresh, S. Mathad, and R.M. Shedam, Int. J. Adv. Sci. Eng., 9, 2567 (2022).
3. P. Thakur, N. Gahlawat, P. Punia, P. Punia, S. Kharbanda, B. Ravelo, and A. Thakur, J. Supercond. Nov. Magn., 35, 2639 (2022).
4. K.P. Chae, W.K. Kim, J.G. Lee, and Y.B. Lee, Hyperfine Interact., 136, 65 (2001).
5. D.H. Kim, S. Ning, and C.A. Ross, J. Mater. Chem. C, 7, 9128 (2019).
6. Yu, P., npj Spintronics, 3, 9(2025).
7. H. Zhang, M. Vasiljevic, A. Bergne, D.S. Park, A.R. Insinga, S. Yun, V. Esposito, and N. Pryds, Adv. Mater. Interfaces, 10, 2300083 (2023).
8. E.E. Ateia, A.A. Hamzi, and B. Hussein, J. Mater. Sci: Mater Electron, 33, 20642 (2022).
9. R.N. Bhowmika, A.T. Satya, and A. Bharathi, J. Alloys Compd., 559, 134 (2013).
10. A.K. Sinhaa et al., J. Magn. Magn. Mater., 435, 87 (2017).
11. V. Vaithyanathan et al., J. Magn. Magn. Mater., 382, 88 (2015).
12. L.H. Bac et al., Commun. Phys., 34, 63 (2024).
13. R.D. Shannon, Acta Cryst, 32, 751 (1976).
14. P. Chandramohan et al., J. Solid State Chem, 184, 89 (2011).
15. A.K. Sinha et al., J. Magn. Magn. Mater., 435, 87 (2017).
16. Y. Yu et al., J. Alloys Compd., 689, 468 (2016).

ẢNH HƯỞNG CỦA TỈ LỆ Ba/Sr ĐẾN ĐẶC TRƯNG DÒNG RÒ CỦA MÀNG MỎNG SẮT ĐIỆN KHÔNG CHÌ BSZT

Nguyễn Thị Minh Phương[1,2,*], Vũ Thu Hiền[1]

[1]Khoa Vật liệu điện tử và Linh kiện, Trường Vật liệu, Đại học Bách khoa Hà Nội, Số 01 Đại Cồ Việt, Bạch Mai, Hà Nội
[2]Khoa Công nghệ thông tin, Trường Đại học Công nghệ Giao thông Vận tải, Số 54 Triều Khúc, Thanh Liệt, Hà Nội

*Email: phuongntm@utt.edu.vn

Tóm tắt:

Màng mỏng sắt điện không chì $(Ba_{1-x}Sr_x)(Ti_{0,9}Zr_{0,1})O_3$ (BSZT) với x = 0,25; 0,35; 0,45 và bề dày xấp xỉ 300 nm được lắng đọng trên đế điện cực Pt(111)/SiO_2/Si (100) bằng phương pháp quay phủ sol-gel. Ảnh hưởng của tỉ lệ Ba/Sr đến đặc trưng truyền dẫn điện của màng BSZT được khảo sát thông qua phép đo I-V trên các cấu trúc tụ Pt/BSZT/Pt. Kết quả thu được cho thấy mật độ dòng rò (J) tăng khi hàm lượng Ba trong màng tăng. Cơ chế dẫn điện của màng BSZT được phân tích dựa trên mối quan hệ giữa mật độ dòng rò (J) và điện trường (E) theo các quy luật dẫn dòng cơ bản của vật liệu điện môi. Tại vùng điện trường thấp (E ≤ 100 kV/cm) cơ chế dòng rò tuân theo quy luật Ohmic. Trong khi, ở vùng điện trường cao (E > 100 kV/cm) dòng dẫn trong màng quyết định bởi cơ chế điện tích không gian (SCLC).

Từ khóa: Màng mỏng sắt điện BSZT, sol-gel, vi cấu trúc, dòng rò.

GIỚI THIỆU

Màng mỏng sắt điện cấu trúc perovskite đã trở thành chủ đề nghiên cứu nhận được sự quan tâm đáng kể trong những năm gần đây bởi chúng không chỉ sở hữu các tính chất độc đáo như độ phân cực tự phát lớn, hằng số điện môi cao, khả năng điều chỉnh điện môi lớn và tổn hao điện môi thấp mà còn đáp ứng xu hướng thu nhỏ kích thước các linh kiện điện tử. Vì vậy, chúng trở thành ứng viên tiềm năng trong chế tạo các linh kiện như tụ điện gốm nhiều lớp, thiết bị quang điện và bộ nhớ sắt điện truy cập ngẫu nhiên động (DRAM) hay thiết bị điều chỉnh vi sóng [1][2]. Trong số những vật liệu đó, barium titanate ($BaTiO_3$) hay BT là hệ vật liệu sắt điện được sử dụng rộng rãi làm lớp điện môi của tụ điện trong nhiều thập kỉ vì chúng có tính chất nổi trội như hằng số điện môi lớn, tổn hao điện môi nhỏ và đặc biệt không chứa thành phần chì độc hại. Tuy nhiên, BT xảy ra quá trình chuyển pha từ pha sắt điện sang thuận điện ở nhiệt độ khá thấp, xấp xỉ 120 ^oC nên phạm vi ứng dụng của chúng bị thu hẹp. Pha tạp đồng hóa trị bằng strontium (Sr) và zirconium (Zr) là một chiến lược phổ biến nhằm điều chỉnh nhiệt độ chuyển pha, qua đó mở rộng phạm vi ứng dụng của vật liệu. $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ (BST) có hằng số điện môi cao, tổn hao điện môi thấp và ổn định trong dải tần số rộng [3]. Nhưng dòng rò thường tăng đột ngột theo cấp số nhân khi đặt trong điện trường vượt quá giá trị giới hạn vài trăm kV/cm và xuất hiện đánh thủng ở giá trị điện trường khoảng 2 MV/cm [4]. Vì vậy, Zr^{4+} thường được đồng pha tạp vào vị trí Ti^{4+} để giảm bớt sự dẫn điện bằng các điện tử sinh ra do sự biến đổi hóa trị giữa Ti^{4+} và Ti^{3+}. Như vậy, màng có thành phần $Ba_{1-x}Sr_xZr_{0,1}Ti_{0,9}O_3$ (BSZT) được tạo ra với mong đợi kết hợp được khả năng điều chỉnh điện môi của BST và sự ổn định cấu trúc và cải thiện tính chất sắt điện của BZT.

Tỉ lệ Ba/Sr trong màng BST là một trong những yếu tố quan trọng giúp điều chỉnh cấu trúc và tính chất điện của vật liệu. Nhiệt độ Curie (T_c) của màng BST có thể thay đổi trong một khoảng rộng tùy thuộc vào tỉ lệ Ba/Sr, từ đó, quyết định tính chất pha của vật liệu là pha sắt điện (với cấu trúc tinh thể tứ giác) hoặc pha thuận điện (với cấu trúc tinh thể lập phương) [5]. Hệ quả là màng BSZT bị suy giảm tính chất điện môi với thành phần giàu Sr như đã được báo cáo trong các kết quả nghiên cứu hằng số điện môi và tổn hao điện môi của chúng tôi đối với các hệ màng này [6]. Bên cạnh đó, tỉ lệ Ba/Sr còn ảnh hưởng đến kích thước hạt cấu thành nên màng mỏng BSZT. Một số nghiên cứu đã chỉ ra rằng sự gia tăng hàm lượng Ba trong mạng tinh thể BST dẫn tới sự tăng kích thước hạt đáng kể [7][8]. Điều này có ảnh hưởng trực tiếp đến khả năng dẫn điện hay dòng rò trong màng điện môi. Dòng rò lớn khiến khả năng lưu trữ điện tích của vật liệu suy giảm, gây ra sự mất dần năng lượng trong tụ điện. Đặc biệt trong các ứng dụng tụ điện mật độ tích trữ cao. Chính vì vậy, để kiểm soát và giảm thiểu dòng rò, cần phải hiểu rõ cơ chế dẫn điện trong màng vật liệu. Một số nghiên cứu công bố cũng đã chỉ ra sự ảnh hưởng của Sr trong việc nâng cao tính chất điện môi của màng BST, BSZT. Dòng rò giảm mạnh nhờ hạn chế số lượng khuyết tật như nút khuyết oxy [9][10] và cơ chế dòng rò của màng BST trên điện cực Pt được

xác định là cơ chế phát xạ Schottky và Pool-Frenkel [11], [12].

Trong báo cáo này, để tiếp nối kết quả nghiên cứu khảo sát đã thực hiện trước đó, chúng tôi tập trung khảo sát ảnh hưởng của tỉ lệ Ba/Sr đến đặc trưng dòng rò và cấu trúc tinh thể của màng $Ba_{1-x}Sr_xZr_{0,1}Ti_{0,9}O_3$ (x = 0,25; 0,35; 0,45) lắng đọng trên điện cực Pt bằng phương pháp quay phủ sol-gel. Cơ chế dẫn dòng của màng BSZT theo dải điện trường cũng được phân tích chi tiết.

THỰC NGHIỆM

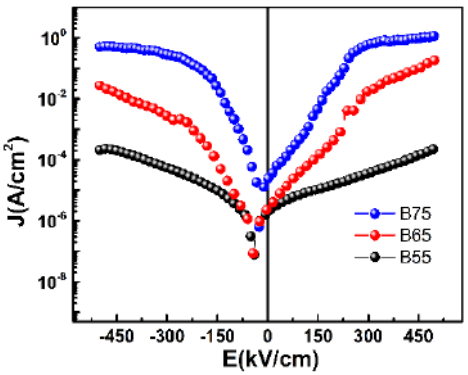
Sol [$Ba_{1-x}Sr_xZr_{0,1}Ti_{0,9}O_3$, BSZT] nồng độ 0,2 M với các tỉ lệ Ba/Sr khác nhau (75/25; 65/35; 55/45, được ký hiệu lần lượt là B75; B65 và B55) được chế tạo từ các muối barium axetat [$Ba(CH_3COO)_2$], strontium axetat [$Sr(CH_3COO)_2$] và các alkoxide $Ti(C_3H_7O)_4$, $Zr(C_3H_7O)_4$. Axit axetic (CH_3COOH), 2-methoxy ethanol (2-MOE) cùng với acetylacetone - Acac ($C_5H_8O_2$) và formamide - FM ($CHONH_2$) được sử dụng làm dung môi và chất làm bền tương ứng. Quy trình chi tiết chế tạo sol đã được trình bày trong báo cáo trước của nhóm [13]. Các dung dịch Sol BSZT sau khi chế tạo tiếp tục được quay phủ từ 6-10 lần trên các đế điện cực $Pt/SiO_2/Si$ kết hợp với quá trình xử lý nhiệt cho tới khi đạt được chiều dày màng mong muốn. Quy trình chế tạo màng mỏng này cũng được báo cáo ở tài liệu tham khảo [13]. Để khảo sát tính chất dòng rò của vật liệu, cấu trúc kiểu tụ điện được định dạng bằng mặt nạ crôm với thiết kế các ô điện cực hình vuông kích thước 30×30 μm^2, 60×60 μm^2, 100×100 μm^2 và 200×200 μm^2 sử dụng kỹ thuật quang khắc.

Cấu trúc tinh thể và hình thái bề mặt của các màng mỏng BSZT trên đế $Pt/SiO_2/Si$ được khảo sát bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD; D8Advance, hãng Bruker, Đức) và phép đo hiển vi điện tử quét (SEM). Phép đo dòng rò phụ thuộc điện áp (I-V) được thực hiện trên hệ đo Keithley SCS-4200 kết nối với trạm đo bốn mũi dò SUSS MICRO TECH PM300.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Cấu trúc tinh thể, hình thái bề mặt và tính chất sắt điện của các màng BSZT trong bài báo cáo này đã được trình bày chi tiết ở nghiên cứu trước của chúng tôi [6][14]. Với sự phân bố đều khắp bề mặt chủ yếu là các hạt có hình dạng và kích thước thay đổi theo tỉ lệ Ba/Sr. Cụ thể, màng B75 cho thấy các hạt với kích thước tương đối lớn, biên hạt rõ nét. Trong khi các màng BSZT với thành phần còn lại có kích thước nhỏ hơn và không rõ biên hạt. Sự khác biệt về hình thái này được cho là có ảnh hưởng lớn tới đặc trưng dẫn điện của màng BSZT theo tỉ lệ Ba/Sr.

Hình 1 thể hiện sự phụ thuộc của mật độ dòng rò theo điện trường có dải quét trong khoảng ± 500 kV/cm của màng BSZT với tỉ lệ Ba/Sr khác nhau ở nhiệt độ phòng. Nhìn chung, mật độ dòng rò của màng BSZT có hình dạng đặc trưng cho vật liệu sắt điện. Hơn nữa, các đường *J-E* khá đối xứng về cả hai phía điện trường dương



Hình 1: Đường đặc trưng *J-E* của màng BSZT theo tỉ lệ thành phần Ba/Sr khác nhau

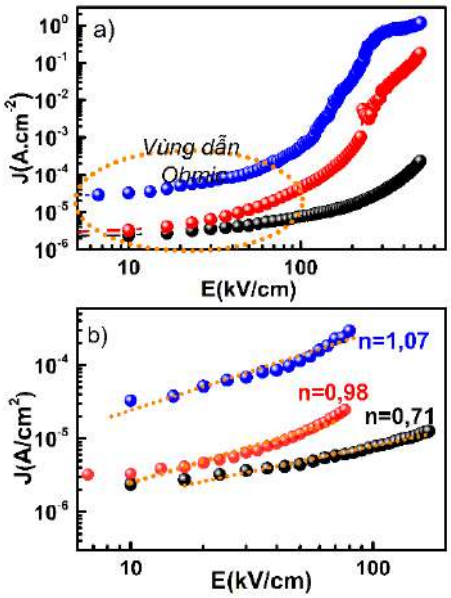
và âm của các mẫu màng BSZT. Điều này chứng tỏ chất lượng lớp tiếp xúc giữa màng BSZT với hai điện cực Pt tương đối tốt. Hơn nữa, mật độ dòng rò (J) của các màng BSZT có giá trị khá nhỏ, (~10^{-6} A/cm^2) ở vùng điện trường thấp ($E \leq 100$ kV/cm) thể hiện ở Bảng 1 và tăng nhanh khi tăng dải điện trường quét. Ngoại trừ, J của mẫu B75 cao hơn một bậc so với mật độ dòng rò của các mẫu B65 và B55. Sự gia tăng này có thể liên quan tới nhiều yếu tố như hiệu ứng kích thước hạt, định hướng tinh thể và vật liệu sử dụng làm điện cực. Bên cạnh đó, giá trị J của các mẫu màng này có xu hướng tăng theo hàm lượng Ba trong mạng tinh thể BSZT. Điều này có thể được giải thích là do hiệu ứng kích thước hạt. Khi hàm lượng Ba tăng, kích thước các hạt tinh thể trở nên lớn hơn vì bán kính ion của Ba^{2+} (135 pm) lớn hơn bán kính ion của Sr^{2+} (113 pm) dẫn tới mật độ biên hạt giảm. Mà biên hạt thường đóng vai trò như các "bẫy" khuyết tật tinh thể như nút khuyết oxy cùng các hạt mang điện tích tự do. Chúng làm giảm số lượng các hạt tải điện trong vật liệu. Vì thế, mật độ biên hạt giảm khiến cho mật độ dòng rò tăng. Hiện tượng này cũng tương tự trong một số kết quả nghiên cứu công bố liên quan tới màng BST [10][15].

Để hiểu rõ hơn cơ chế dẫn điện trong các màng BSZT này, mật độ dòng rò phụ thuộc vào điện trường bên nhánh dương được phân tích và biểu

diễn theo các mối quan hệ log(J) ~ log(E); log(J) ~ $E^{1/2}$; log(J/E) ~ $E^{1/2}$; log(J) ~ E^2 và log(J/E) ~$1/E$. Hình 2a trình bày các đường đặc trưng log(J) ~ log(E) của ba mẫu B75, B65 và B55. Có thể thấy từ đồ thị, giá trị J tăng nhanh khi E > 100 kV/cm. Chứng tỏ quy luật dẫn điện trong màng phụ thuộc vào dải điện trường quét.

Bảng 1: Giá trị mật độ dòng rò của các màng BSZT đo tại E = 0 kV/cm

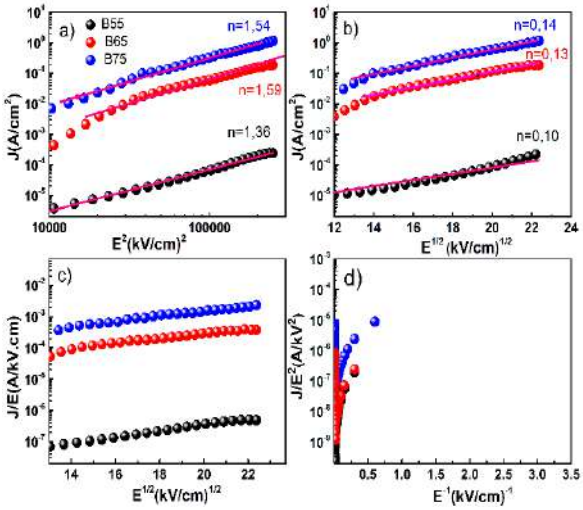
Mẫu BSZT	$J\times 10^{-6}$ (A/cm^2)
B75	17,6
B65	2,16
B55	1,77



Hình 2: a) Đặc trưng J-E bên nhánh điện trường dương và b) Cơ chế dẫn Ohmic của các màng B75, B65 và B55

Ở vùng điện trường thấp ($E \leq$ 100 kV/cm), các đường log (J) ~ log (E) có độ dốc của đường khớp hàm tuyến tính là $n_{B75} \approx 1,07$, $n_{B65} \approx 0,98$ và $n_{B55} \approx 0,71$ (Hình 2b) thể hiện cơ chế dẫn dòng của các mẫu BSZT được xác định là quy luật Ohm. Dòng điện dẫn trong vật liệu lúc này chủ yếu là do các điện tử phát sinh bởi nhiệt chiếm ưu thế hơn so với các hạt tải được bơm vào.

Trong khi vùng điện trường cao (E > 100 kV/cm), J tăng nhanh và không còn tuyến tính theo điện trường nên cơ chế dẫn điện lúc này được phân tích theo các quy luật dẫn còn lại như phát xạ Schottky, Poole- Frenkel, giới hạn bởi điện tích không gian (SCLC) hay Fowler- Nordheim.



Hình 3: Sự phụ thuộc mật độ dòng rò và điện trường của màng B75, B65 và B55 theo quy luật: a)SCLC; b) Schottky; c) Pool- Frenkel (PF); d) Fowler- Nordheim (FN). Đường liền nét thể hiện đường khớp hàm tương ứng

Kết quả cho thấy độ dốc của các đường khớp hàm ở Hình 3b đều cho giá trị n > 1 trong khi các cơ chế còn lại Schottky (Hình 3a), PF (Hình 3c) và FN (Hình 3d) đều không tạo ra đường tuyến tính hay độ dốc của đường khớp đạt được nhỏ hơn 1. Điều này gợi ý rằng cơ chế dẫn điện chính trong màng quyết định bởi dòng điện tích không gian (SCLC) hình thành do các điện tích được bơm từ các điện cực và tích tụ trong các tâm bẫy trong màng. Các tâm bẫy này có thể là những sai hỏng như nút khuyết oxy, sai hỏng không thể tránh khỏi trong các màng mỏng sắt điện chế tạo bằng phương pháp hóa như sol-gel. Dưới tác động của điện trường số lượng các tâm bẫy tăng nhanh dẫn đến mật độ dòng rò tăng nhanh theo hàm mũ.

KẾT LUẬN

Tóm lại, sự ảnh hưởng của tỉ lệ Ba/Sr đến vi cấu trúc và đặc trưng dòng rò của màng mỏng sắt điện không chì $(Ba_{1-x}Sr_x)(Ti_{0,9}Zr_{0,1})O_3$ với x = 0,25; 0,35; 0,45 có bề dày ~300 nm được quay phủ trên điện cực Pt bằng phương pháp sol-gel đã được khảo sát. Kết quả phân tích cho thấy mật độ dòng rò tăng theo hàm lượng Ba tăng và được giải thích bởi hiệu ứng kích thước hạt. Hơn nữa, cơ chế dẫn điện trong màng BSZT đã được chỉ rõ. Cụ thể, ở vùng điện trường thấp ($E \leq$ 100 kV/cm) thể hiện cơ chế dẫn dòng là cơ chế dẫn Ohmic khi hạt tải chính là các điện tử di chuyển tự do dưới tác dụng của điện trường, không bị tâm bẫy chi phối. Nhưng khi điện trường tăng (E > 100 kV/cm), giá trị dòng rò tăng khá nhanh do các điện tích được bơm từ điện cực vào màng và tập trung ở các vị trí sai hỏng trong

màng. Lúc này, dòng rò ở vùng điện trường cao sẽ bị giới hạn bởi dòng điện tích không gian (SCLC). Để tối ưu hóa tỉ lệ Ba/Sr khảo sát về tính chất điện môi bao gồm hằng số điện môi ε, tổn hao điện môi tanδ & dòng rò và sắt điện như phân cực dư P_r, phân cực bão hòa P_s và điện trường kháng E_c đang được nhóm nghiên cứu khảo sát trên các loại điện cực Pt và LNO. Kết quả sơ bộ thu được cho thấy sự cải thiện đáng kể tính chất sắt điện và điện môi đối với màng BSZT ở thành phần Ba/Sr ~ 85/15 nghĩa là tại 50% $Ba_{0,7}Sr_{0,3}TiO_3$- 50% $BaZr_{0,2}Ti_{0,8}O_3$. Đây có thể là pha biên hình thái học của hệ BSZT.

Lời cảm ơn: Công trình này được thực hiện với sự hỗ trợ về kinh phí bởi đề tài mã số B2023-BKA-20, Bộ Giáo dục và Đào tạo.

Tài liệu tham khảo

1. A. Fernandez, M. Acharya, H. Lee, et al Thin film ferroelectrics, Advanced mateials, 34, 1-12 (2022).
2. L.W. Martin and A. Rappe, Nature reviews materials, 15, 1-10(2017).
3. A.L.H. Alexandru, C. Berbecaru, Materials Science & Engineering B, 109, 1-10 (2017).
4. B. Chen, H. Yang, J. Miao et al, Journal of Applied physics, 97, 24-28(2005).
5. H.A. Gatea and I. S. Naji, J. Advan. Dielectrics, 10, 1–11 (2020).
6. N.T.M. Phuong and V. T. Hien, ICAMT, Ha Noi, 1-4 (2024).
7. Y. Subarwanti, R.D. Safitri, et al, Inter. Conference On Advanced Materials, 176, 1–7 (2017).
8. K. Liu, L. Mi, H. Wang et al, Ceramics International, 47, 22055-22064 (2021).
9. X.Y. Niu, Zheng Sun, et al, Journal Of Materials Chemistry C, 128, 28–34 (2024).
10. A. Saif, Z. Jamal, et al, Advanced Materials Research, 911, 185–189 (2014).
11. J. Li and X. Dong, Materials Letters, 59, 2863–2866 (2005).
12. S. Li, C. Ghinea, T. Bayer et al, Journal Of Physics, 23, 1–10 (2011).
13. Nguyễn Thị Minh Phương, Nguyễn Đức Dũng, Nguyễn Ngọc Minh, Vũ Ngọc Hùng, Vũ Thu Hiền. Tuyển tập SPMS2023, TP. HCM, 179-183 (2023).
14. V. Thu-Hien, N. T. M. Phuong and V. N. Hung , VNU Journal Of Science: Mathematics - Physics, 41, 1–10 (2025).
15. J. Zhai, X. Yao and H. Chen, Ceramics International, 30, 1237–1240 (2004).

NÂNG CAO TÍNH CHẤT SẮT ĐIỆN VÀ SẮT TỪ CỦA VẬT LIỆU $BiFeO_3$ PHA TẠP Pr CHO PHÂN HỦY METHYLEN BLUE

Nguyễn Thị Sạ[1], Ngô Thu Hương[2], Phạm Xuân Thảo[1], Phạm Quang Hoàng[2], Trần Đăng Thành[3], Lê Viết Báu[4], Ngô Đức Minh[2], Lê Thị Giang[4], Nguyễn Văn Đông[2], Nguyễn Thị Việt Chinh[3], Đào Sơn Lâm[3,5*]

[1]Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội, Số 298 Cầu Diễn, Tây Tựu, Hà Nội
[2]Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc Gia Hà Nội, Số 334 Nguyễn Trãi, Thanh Xuân, Hà Nội
[3]Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, Số 18 Hoàng Quốc Việt, Nghĩa Đô, Hà Nội
[4]Trường Đại học Hồng Đức, Số 565 Quang Trung, Hạc Thành, Thanh Hóa
[5]Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam,
Số 18 Hoàng Quốc Việt, Nghĩa Đô, Hà Nội

*Email: daosonlamln@gmail.com

Tóm tắt:

Vật liệu multiferroic $Bi_{1-x}Pr_xFeO_3$ (x = 0-0,3) với kích thước hạt khoảng 80-100 nm đã được tổng hợp bằng phương pháp nghiền bi năng lượng cao và xử lí nhiệt. Kết quả nhiễu xạ tia X xác nhận pha perovskite chiếm ưu thế đối với x = 0,1, trong khi các pha thứ cấp xuất hiện ở mức pha tạp Pr cao hơn ($x \geq 0,2$). Việc thay thế Pr đã tăng cường các đặc tính sắt điện của vật liệu. Độ từ hóa tại từ trường cực đại 30 kOe cũng được cải thiện từ 0,32 emu/g lên 0,5 emu/g khi nồng độ tăng từ x = 0,1 đến x = 0,3. Giá trị năng lượng vùng cấm thu hẹp từ 1,95 eV (x = 0,3) xuống 1,83 eV (x = 0,1), giúp tăng cường khả năng hấp thụ ánh sáng nhìn thấy. Sau 90 phút chiếu tia UV, nồng độ thuốc nhuộm Methylene Blue đã có sự thay đổi, hiệu suất phân huỷ đã đạt khoảng 61 %. Những phát hiện này cho thấy $Bi_{1-x}Pr_xFeO_3$ pha tạp Pr là một vật liệu multiferroic không chỉ đầy hứa hẹn cho các ứng dụng quang xúc tác môi trường.

Từ khóa: Vật liệu multiferroic, ferroelectric, quang xúc tác.

GIỚI THIỆU

Methylene Blue (MB, $C_{16}H_{18}ClN_3S$) là thuốc nhuộm hữu cơ mang điện tích dương được sử dụng phổ biến trong dệt may, với khoảng 20 % lượng MB thải ra môi trường nước mà không qua xử lý. MB có độc tính cao, bền vững sinh học và ảnh hưởng nghiêm trọng đến hệ sinh thái cũng như sức khỏe con người, đặc biệt ở liều > 2 mg/kg [1-2]. Trước tính chất nguy hại này, quang xúc tác được xem là phương pháp xử lý tiềm năng, giúp phân hủy MB hiệu quả dưới chiếu xạ ánh sáng. Trong số các vật liệu quang xúc tác, Bismuth ferrite (BFO, $BiFeO_3$) là một vật liệu tiêu biểu có cấu trúc perovskite bị bóp méo hình thoi, với vùng cấm hẹp và độ ổn định hóa học cao, là ứng viên tiềm năng cho xúc tác quang dưới ánh sáng khả kiến. BFO thể hiện tính đa sắt từ (multiferroic), sắt điện và phản sắt từ ở nhiệt độ phòng [3-4], với nhiệt độ Néel (T_N ~ 367 °C) và nhiệt độ Curie (T_C ~ 830 °C). Tuy nhiên, việc tổng hợp BFO tinh khiết vẫn gặp nhiều khó khăn vì thường cần nhiệt độ cao (khoảng 800 °C), dễ phát sinh các pha tạp như Bi_2O_3, Fe_2O_3 hoặc $Bi_2Fe_4O_9$, làm giảm độ tinh khiết, khó tái lập và ảnh hưởng đến tính chất từ. Các nghiên cứu cho thấy việc pha tạp các ion đất hiếm vào mạng tinh thể của BFO giúp tạo ra bột đơn pha cũng như nâng cao đáng kể hiệu quả quang xúc tác, trong đó việc thay thế ion Bi bằng ion Pr có thể hạn chế sự hình thành các lỗ trống oxy và phá hủy cấu trúc xoắn ốc dẫn đến cải thiện hiệu suất điện từ của BFO [5]. Bên cạnh đó, việc pha tạp Pr^{3+} vào vị trí của Bi^{3+} giúp thu hẹp giá trị năng lượng vùng cấm từ 2,67 eV [6] (BFO nguyên chất) xuống mức thấp hơn, ~ 2,1 eV với x = 0,3 và ~ 2,0 eV với x = 0,1. Với những cải tiến này, vật liệu BFO pha tạp Pr đã cho thấy tiềm năng rất lớn trong xử lí nước thải và làm sạch môi trường.

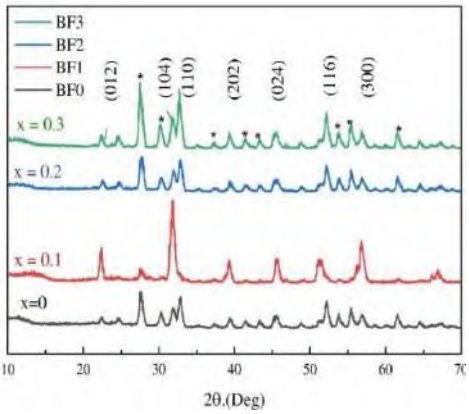
THỰC NGHIỆM

Vật liệu $Bi_{1-x}Pr_xFeO_3$ (BPF, với x = 0; 0,1; 0,2; 0,3) được tổng hợp từ các oxit có độ tinh khiết cao (≥ 99 %) gồm Bi_2O_3, Fe_2O_3 và Pr_2O_3 bằng phương pháp nghiền cơ năng lượng cao kết hợp xử lý nhiệt. Trước tiên, khối lượng các tiền chất được tính toán và cân chính xác theo tỷ lệ hóa học nhằm tạo thành hợp chất BPF. Các bột tiền chất sau đó được nghiền trộn kỹ trong 1 giờ ở nhiệt độ phòng bằng máy nghiền năng lượng cao Spex-8000D. Hỗn hợp thu được được ép thành viên nén dưới áp suất 7 tấn/cm² và tiếp tục nung ở 680 °C trong thời gian 5 giờ. Sau quá trình nung sơ bộ, các viên mẫu được nghiền lại bằng tay trong cối mã não để thu được dạng bột mịn phục vụ cho các phân tích và nghiên cứu tiếp

theo. Cấu trúc tinh thể và kích thước hạt của vật liệu tổng hợp được kiểm tra qua giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) bằng thiết bị Equinox 5000 (Thermo Scientific, bức xạ Cu-K với = 1,54056 Å) và hình ảnh kính hiển vi điện tử quét (SEM) thông qua thiết bị FE-SEM S4800 (Hitachi), tương ứng. Các đặc tính điện và từ được nghiên cứu thông qua đường cong từ trễ được đo tương ứng trên Precision LC II Model 609 và từ kế mẫu rung đo tại Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Tính chất quang học của vật liệu tổng hợp cũng đã được nghiên cứu thông qua phổ UV-Vis đo được trên Máy quang phổ UV-Vis-NIR Cary 5000. Sự phân hủy quang của dung dịch MB cho thấy hoạt tính quang xúc tác của vật liệu tổng hợp. Chúng tôi đã thử nghiệm 0,5 g chất tổ hợp xúc tác quang được phân tán trong 1000 mL dung dịch MB (nồng độ 0,5 mg/L). Trước khi chiếu xạ, hỗn hợp dung dịch được khuấy trong bóng tối trong 60 phút để đảm bảo trạng thái cân bằng. Để kích thích phản ứng quang xúc tác, chúng tôi sử dụng đèn cực tím có cường độ quang thông 22 mJ/cm^2, bước sóng 254 nm, model 30E, OAI, Mỹ. Tất cả các phép đo để đánh giá tính chất của vật liệu tổng hợp được thực hiện ở nhiệt độ phòng.

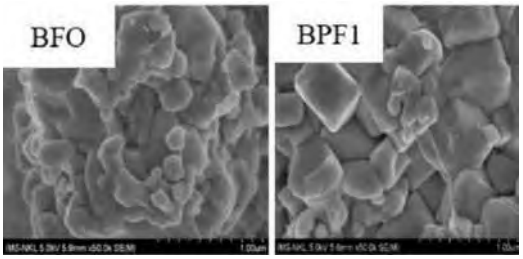
KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Hình 1 là phổ nhiễu xạ tia X của hệ vật liệu nanocompsite $Bi_{1-x}Pr_xFeO_3$ (x = 0; 0,1; 0,2; 0,3), các mẫu được kí hiệu tương ứng là BF0, BF1, BF2, BF3. Trên giản đồ nhiễu xạ tia X, pha của mẫu BPF thể hiện bởi các đỉnh có ghi các chỉ số Miller (*hkl*), BFO có cấu trúc perovskite rhombohedal (R3c) với các đỉnh đặc trưng tại các góc θ tương ứng. Trong mẫu BFO (x = 0), các đỉnh nhiễu xạ thể hiện rõ cấu trúc perovskite này, chứng tỏ đã tổng hợp thành công BFO tinh thể. Khi thay thế ion Pr^{3+} vào Bi^{3+} trong mạng tinh thể, sự khác nhau về bán kính của các nguyên tử này gây nên biến dạng nhẹ mạng tinh thể nếu pha tạp nhiều. Ngoài ra, vị trí các đỉnh gần như không có sự thay đổi khi x tăng từ 0 đến 0,3. Tuy nhiên, khi nồng độ pha tạp tăng, trong phổ XRD xuất hiện các đỉnh của pha lạ. Điều này chứng tỏ rằng sự có mặt Pr^{3+} đã làm xuất hiện các pha lạ. Mẫu đạt độ kết tinh cao nhất tại nồng độ x = 0,1. Khi nồng độ tăng lên 0,2 và 0,3 kết tinh suy giảm, điều này có thể do xuất hiện các pha phụ hoặc biến đổi mạng tinh thể. Ngoài ra không thấy sự dịch chuyển lớn của các đỉnh phổ, điều này khẳng định rằng khi Pr^{3+} thay thế Bi^{3+} không làm thay đổi nhiều cấu trúc perovskite.



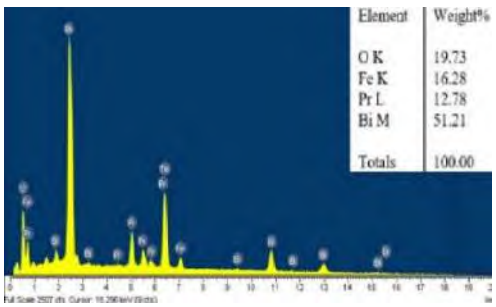
Hình 1: Phổ nhiễu xạ tia X của hệ vật liệu

Hình thái và kích thước hạt của mẫu được phân tích bằng ảnh SEM với mẫu BPF0 (x = 0) và BPF1 (x = 0,1) được đo ở nhiệt độ phòng (Hình 2). Các hạt có dạng giả cầu, kích thước khoảng 100 nm, phân bố khá đồng đều và có sự kết tinh tốt. Nhiều hạt nhỏ kết tụ lại với nhau tạo thành các cụm lớn hơn nhờ lực hút Van Der Waals. Chúng tôi nhận thấy rằng khi nồng độ Pr thay đổi thì kích thước hạt có sự thay đổi nhưng không đáng kể.



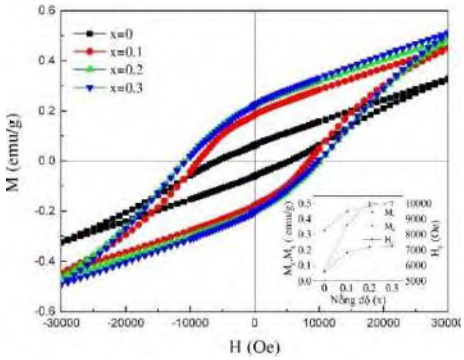
Hình 2: Ảnh SEM của các hệ mẫu BFO và BPF1

Để xác định thành phần các nguyên tố có trong mẫu, chúng tôi sử dụng kĩ thuật đo phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX, Hình 3). Kết quả chỉ ra rằng tất cả các nguyên tố của hệ BPF đều có mặt trên phổ EDX và không xuất hiện các đỉnh phổ của nguyên tố khác.

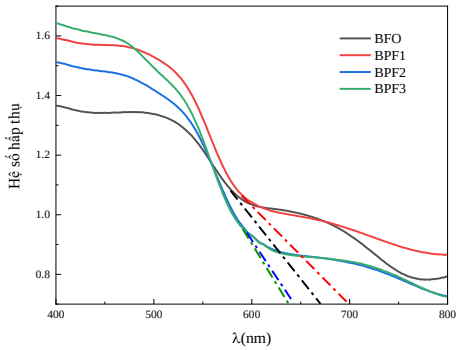


Hình 3: Phổ tán sắc năng lượng EDX của hệ vật liệu BFO pha tạp Pr ứng với x = 0; 0,1

Đường cong từ trễ của mẫu BFO pha tạp Pr với các nồng độ x = 0; 0,1; 0,2; 0,3 được thể hiện ở Hình 4. Với mẫu x = 0, đường cong có độ mở vòng trễ nhỏ đặc trưng cho vật liệu phản sắt từ, vòng trễ hẹp với độ từ hóa bão hòa (M_s) và lực kháng từ (H_c) rất thấp, thể hiện tính phản sắt từ yếu. Khi pha tạp Pr với các nồng độ x = 0,1-0,3, vòng trễ mở rộng rõ rệt, M_s tăng đáng kể và H_c cũng lớn hơn, cho thấy cấu trúc xoắn spin đặc trưng của $BiFeO_3$ đã bị phá vỡ, làm gia tăng sự sắp xếp song song của spin và nâng cao thành phần sắt từ [2].



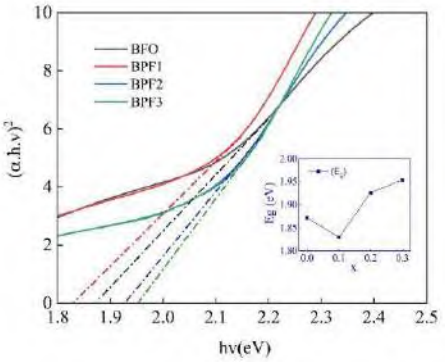
Hình 4: Đường cong M(H) của các mẫu BPF đo trong điều kiện nhiệt độ phòng



Hình 5: Phổ hấp thụ UV-Vis của hệ vật liệu BFO pha tạp Pr

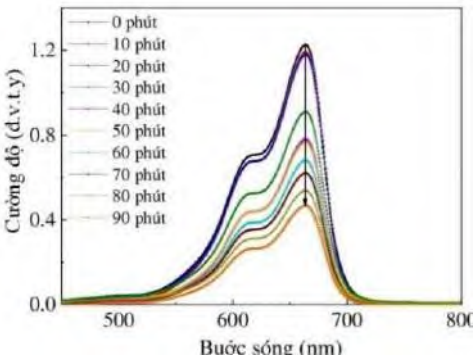
Giá trị M_s tăng dần theo nồng độ pha tạp Pr, trong khi H_c đạt giá trị cực đại ở nồng độ x = 0,2, phản ánh sự cạnh tranh giữa mức độ phá vỡ cấu trúc xoắn spin và ảnh hưởng của khuyết tật mạng. Hình 5 trình bày phổ hấp thụ UV-VIS theo bước sóng của vật liệu BPF. Có thể thấy tất cả các mẫu đều có vùng hấp thụ mạnh trong khoảng 600 nm. So với BFO nguyên chất, các mẫu pha tạp có hệ số hấp thụ cao hơn trong vùng ánh sáng nhìn thấy, chứng tỏ khả năng hấp thụ quang được cải thiện. Giá trị của năng lượng vùng cấm (E_g) có thể xác định được từ phương trình Wood-Tauc [7]: $(\alpha h\nu)^n = A(h\nu - E_g)$; trong đó, α là hệ số hấp thụ, ν là tần số sóng, A là hằng số, số mũ n là hằng số, n = 2 ứng với trường hợp bán dẫn có chuyển mức năng lượng thẳng (vùng cấm thẳng) và n = 1/2 ứng với trường hợp chuyển mức năng lượng xiên (vùng cấm xiên).

Từ số liệu thực nghiệm, chúng tôi nhận thấy hệ vật liệu BPF phù hợp với n = 2 hơn so với n = 1/2. Hình 6 thể hiện mối quan hệ giữa $(\alpha h\nu)^2$ và hν của vật liệu đối với các nồng độ pha tạp khác nhau. Từ hình 6, dựng các đường tiếp tuyến của đoạn tuyến tính nhất trên các đường cong $(\alpha h\nu)^2$ theo hν, từ đó ta sẽ xác định được giá trị E_g của các mẫu tương ứng.



Hình 6: Mối quan hệ giữa $(\alpha h\nu)^2$ và $h\nu$

Theo đó, giá trị E_g của các mẫu biến thiên từ 1.95 xuống 1.83 eV khi x tăng từ 0 đến 0,3, trong đó tại x = 0,1 giá trị E_g giảm xuống ~ 1.83 eV. Kết quả này được biểu diễn bằng hình nhỏ lồng trong hình 6. Điều này có thể giải thích sự giảm của E_g ở nồng độ thấp do ion Pr tạo mức năng lượng phụ trong vùng cấm, giúp điện tử chuyển mức dễ dàng hơn. Khi nồng độ tăng cao, sự tương tác mạnh hơn giữa các ion và sự thay đổi cấu trúc mạng làm dịch chuyển biên vùng năng lượng, khiến E_g tăng trở lại. Phổ hấp thụ UV của thuốc nhuộm MB tại nhiệt độ phòng với mẫu BF1 được đưa ra ở Hình 7.

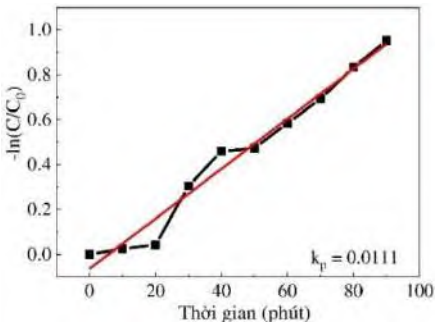


Hình 7: Phổ hấp thụ UV của thuốc nhuộm MB tại nhiệt độ phòng với mẫu BF1

Đối với mẫu BF1, có thể thấy sau 90 phút hiệu suất phân huỷ đã đạt khoảng 61 %. Quá trình quang xúc tác sẽ được đánh giá dựa trên tốc độ quang xúc tác bằng phương trình giả bậc nhất như sau [8]:

$$-\ln(C/C_0) = k_p.t \quad (1)$$

trong đó: k_p là hằng số tốc độ phân hủy và t là thời gian phân hủy. Bằng cách vẽ sự phụ thuộc của $-\ln(C/C_0)$ theo thời gian phân hủy, như trong Hình 8, k_p được định nghĩa là giá trị độ dốc đường thẳng. Giá trị độ dốc mẫu BF1 có giá trị k_p = 11,1.10^{-3} phút^{-1} tương ứng với hệ số xác định R^2 là 0,9740. Điều này chỉ ra rằng sự có mặt của ion Pr^{3+} đã làm tăng cường hoạt tính quang xúc tác của vật liệu.



Hình 8: Sự phụ thuộc của $-\ln(C/C_0)$ vào thời gian chiếu tia UV

KẾT LUẬN

Vật liệu $Bi_{1-x}Pr_xFeO_3$ với các tỉ lệ pha tạp x = 0; 0,1; 0,2; 0,3 đã được tổng hợp thành công bằng kỹ thuật nghiền cơ năng lượng cao, kết hợp xử lý nhiệt, tạo ra các hạt có kích thước trung bình 80-100 nm. Kết quả phân tích XRD cho thấy sự tồn tại của cấu trúc perovskite rhombohedal, đồng thời ghi nhận sự gia tăng độ tinh khiết pha khi nồng độ Pr^{3+} tăng lên, trong đó kết tinh tốt nhất được ghi nhận ở nồng độ x = 0,1. Việc thay thế một phần ion Bi^{3+} bằng Pr^{3+} không chỉ giúp ổn định cấu trúc mà còn cải thiện đáng kể tính chất sắt điện và sắt từ của vật liệu. Độ từ dư cũng được nâng cao, thay đổi từ 0,05-0,2 emu/g tương ứng với mức tăng của nồng độ pha tạp. Độ từ hóa tại tự trường cực đại 30 kOe cũng được cải thiện từ 0,32 emu/g lên 0,5 emu/g khi x = 0,3. Giá trị năng lượng vùng cấm thu hẹp từ 1,95 eV xuống 1,83 eV (x = 0,1). Khả năng phân huỷ thuốc nhuộm MB đạt hiệu quả tương đối cao, sau 90 phút hiệu suất phân huỷ đã đạt khoảng 61 %. Những đặc điểm này cho thấy $BiFeO_3$ pha Pr có nhiều tiềm năng trong các ứng dụng quang xúc tác, đặc biệt là trong xử lý ô nhiễm bằng cách phân hủy các hợp chất hữu cơ như thuốc nhuộm dưới ánh sáng mặt trời.

Lời cảm ơn: Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển khoa học và công nghệ Quốc gia (NAFOSTED) trong đề tài mã số 103.02-2021.145.

Tài liệu tham khảo

1. E.A. Volnistem, R.D. Bini, D.M. Silva, J.M. Rosso, G.S. Dias, L.F. Cótica, I.A. Santos, Ceramics International, 46 (11), Part B, 18768-18777 (2020).
2. H.A. Mohd Azmy, N.A. Razuki, A.W. Aziz, N.S. Abdul Satar, N.H. Mohd Kaus, J. Phys. Sci., 28(2), 85-103 (2017).
3. P. Trivedi, F. Singh, B. Vyas, H Kundalia, D.K. Shukla, S. Rayaprol, D.G. Kuberkar, Physica B: Condensed Matter, 571, 247-251 (2019).
4. C.E. Camayo, S. Gaona J., C.F.V. Raigoza, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 527, 167733 (2021).
5. J. Guo, Z. Tong, Q. Liang, F. Gan, L. Wei, Q. Yao, J. Deng, Z. Lu, H. Zhou, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 549, 168957 (2022).
6. V. Singh, Subhash, R. K. Dwivedi, M. Kumar, AIP Conf. Proc., 1512, 462-463 (2013).
7. P. Jena, D. Kumar, N. Verma, A.K. Singh, AIP Conference Proceedings, 2115, 030199 (2019)
8. X. Li, G. Wang, Y. Cheng, Research on Chemical Intermediates, 41, 3031-3039 (2013).

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO PHỨC HỆ $BaTiO_3/TiO_2$ BẰNG PHƯƠNG PHÁP THUỶ NHIỆT VÀ ĐÁNH GIÁ HIỆU ỨNG ÁP ĐIỆN

Nguyễn Trí Nghĩa[1,*], Phan Mỹ Duyên[1], Nguyễn Văn Vinh[1], Vũ Thị Châm[1], Nguyễn Tuấn Kiệt[1], Nguyễn Huy Tiệp[2], Phạm Đức Thắng[1], Lưu Mạnh Quỳnh[1], Đào Quang Duy [1,3]

[1]Khoa vật lý, Trường đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội, Số 334 Nguyễn Trãi, Thanh Xuân, Hà Nội
[2]Khoa Vật lý kỹ thuật và công nghệ nano, Trường Đại học Công nghệ, Đại học Quốc gia Hà Nội, Số 144 Xuân Thủy, Cầu Giấy, Hà Nội
[3]Khoa Công nghệ và Kỹ thuật tiên tiến, Trường Đại học Việt Nhật, Đại học Quốc gia Hà Nội, Lưu Hữu Phước, Từ Liêm, Hà Nội

*Email: tringhia7@gmail.com

Tóm tắt:

Vật liệu phức $BaTiO_3/TiO_2$ (BTO/TiO_2) được chế tạo thành công trên cơ sở vật liệu TiO_2 bằng phương pháp thuỷ nhiệt nhiều bước. Cấu trúc tinh thể, hình thái bề mặt và tính chất quang học của vật liệu được khảo sát bằng giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD), phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR), hiển vi điện tử quét (SEM), phổ hấp thụ UV-Vis, phổ huỳnh quang và phổ tán xạ Raman. Kết quả XRD xác nhận sự hình thành pha tinh thể $BaTiO_3$ với các đỉnh đặc trưng, phổ FTIR cho thấy các mode dao động Ti-O khẳng định cấu trúc perovskite,… Hỗn hợp phức BTO/TiO_2 pha với chất kết dính Co-polymer và phun đều trên bề mặt tấm nhôm mỏng 1 mm bằng thiết bị electrospinning gun. Sau khi chất keo khô tấm composite được uốn cong để tạo biến dạng cơ học. Biến dạng cơ học này tạo ra điện trường nội tại, làm thay đổi cấu trúc vùng năng lượng và tăng cường hiệu suất tái hợp exciton trong phức BTO/TiO_2. Nhận thấy rằng, tín hiệu huỳnh quang tăng cường khi biến dạng của màng càng lớn, bước đầu đánh giá được ảnh hưởng của tính áp điện vật liệu BTO đến tính chất quang của phức hệ BTO/TiO_2.

Từ khóa: $BaTiO_3/TiO_2$, tiếp xúc dị thể, vật liệu huỳnh quang.

GIỚI THIỆU

Titanium dioxide (TiO_2) là một trong những vật liệu oxide được nghiên cứu và ứng dụng rộng rãi nhất trong lĩnh vực xúc tác nhờ vào những đặc tính ưu việt của nó. Vật liệu này thể hiện tính ổn định hóa học và nhiệt, không độc hại và có chi phí thấp, làm cho nó trở thành lựa chọn lý tưởng cho các ứng dụng công nghiệp quy mô lớn. TiO_2 tồn tại dưới nhiều dạng tinh thể khác nhau như anatase, rutile và brookite, mỗi dạng có những đặc tính riêng biệt về hoạt tính xúc tác. Tuy nhiên, TiO_2 cũng có những hạn chế nhất định như chủ yếu hoạt động dưới ánh sáng UV, điều này hạn chế hiệu quả sử dụng trong điều kiện ánh sáng tự nhiên. Bên cạnh đó, tốc độ tái tổ hợp electron-hole của vật liệu tương đối cao, dẫn tới làm giảm hiệu suất tương tác giữa vật liệu sau khi được kích thích với các đối tượng khác như chất hữu cơ trong quá trình quang xúc tác - hiệu quả quang xúc tác cần cải thiện [1], hay giảm hiệu suất chuyển tiếp electron kích thích từ vật liệu tới môi trường chuyển tiếp - dẫn tới hiệu suất chuyển tiếp quang năng chưa cao [1, 2]. Vì vậy, việc tạo ra các lớp chuyển tiếp dị thể, nhằm tăng cường sự chuyển tiếp electron kích thích từ vật liệu TiO_2 với các vật liệu khác và ngược lại đóng vai trò quan trọng trong việc tăng hiệu suất của các ứng dụng quang xúc tác hay chuyển tiếp quang điện [3].

Barium titanate ($BaTiO_3$) hay BTO là vật liệu ferroelectric perovskite điển hình với cấu trúc tinh thể tetragonal, nổi bật với tính chất áp điện (piezoelectric effect). Khi chịu tác động của ứng suất cơ học, BTO có khả năng tạo ra điện thế áp điện đáng kể, dẫn đến sự phân tách hiệu quả các cặp electron-hole và tạo điều kiện cho các phản ứng oxy hóa - khử xảy ra trên bề mặt. Quan trọng hơn, BTO còn thể hiện khả năng tích trữ năng lượng đáng kể nhờ vào tính chất ferroelectric, cho phép lưu trữ điện tích trong cấu trúc tinh thể và giải phóng năng lượng khi cần thiết. Khả năng này giúp BTO duy trì hoạt tính xúc tác ngay cả khi không có nguồn năng lượng bên ngoài liên tục.

Sự kết hợp BTO và TiO_2 tạo ra một phức hệ dị thể (heterojunction) có tiềm năng ứng dụng cao trong lĩnh vực xúc tác áp điện. Trong phức hệ BTO/TiO_2, sự khác biệt về mức năng lượng dải giữa hai vật liệu tạo ra một điện trường nội tại mạnh, thúc đẩy quá trình phân tách điện tích hiệu quả hơn [4]. Cơ chế này không chỉ cải thiện hiệu suất xúc tác áp điện mà còn mở rộng khả năng ứng dụng của phức hệ trong điều kiện ánh sáng hạn

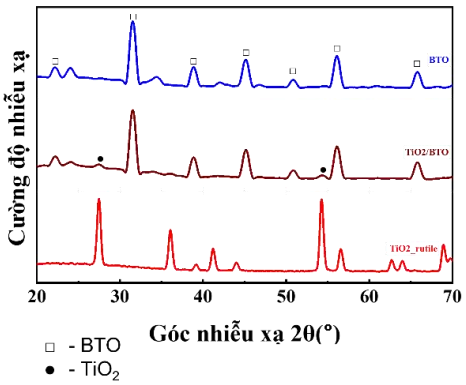
chế, hứa hẹn trở thành một giải pháp hiệu quả cho việc xử lý môi trường và sản xuất năng lượng sạch [4]. Để tạo ra phức hợp BTO/TiO_2 có nhiều phương pháp như trộn hai loại rồi ép, đồng kết tủa, Sol-gel hoặc phương pháp thủy nhiệt. Để vật liệu chế tạo có độ tinh khiết cao hơn và tinh thể có cấu trúc hoàn thiện hơn thì trong nghiên cứu này chúng tôi sử dụng phương pháp thuỷ nhiệt để chế tạo hợp phức BTO/TiO_2. Quá trình thủy nhiệt tạo BTO trên bề mặt TiO_2 chuyển đổi trực tiếp TiO_2 trên bề mặt thành BTO không chỉ giúp tận dụng được nguồn nguyên liệu TiO_2, mà còn có thể trực tiếp tạo ra lớp tiếp xúc dị thể giữa hai vật liệu, qua đó có thể tăng cường hiệu ứng chuyển tiếp dị thể giữa hai loại vật liệu.

Trong báo cáo này, vật liệu BTO được chế tạo từ nguồn TiO_2 thương mại bằng quy trình thủy nhiệt 2 bước. Bằng việc thay đổi sự có mặt của tiền chất trong quá trình thủy nhiệt, hoặc BTO tinh khiết hoặc BTO/TiO_2 được hình thành. Sau đó, tính chất quang của vật liệu được khảo sát để đánh giá ảnh hưởng của chuyển tiếp áp điện đến hiệu quả tái tổ hợp electron-hole của vật liệu. Quy trình chế tạo phức hệ BTO/TiO_2 trong nghiên cứu này áp dụng phương pháp thủy nhiệt hai bước có kiểm soát, thể hiện sự tiến bộ đáng kể so với các phương pháp truyền thống. Khác với phương pháp phân tán cơ học đơn giản sử dụng BTO nanoparticles thương mại được trộn với ma trận polymer thông qua siêu âm [5], quy trình của chúng tôi bao gồm việc chuyển đổi trực tiếp TiO_2 thành tiền chất bằng NaOH, tiếp theo là phản ứng với $Ba(OH)_2$ để tạo BTO, trong đó HCl đóng vai trò quyết định việc tạo ra BTO thuần khiết hay phức hệ BTO/TiO_2. So với các phương pháp nhiệt độ cao như phản ứng pha rắn (1100-1400 °C) hay sol-gel (700 °C) được báo cáo trong các nghiên cứu trước [6, 7], phương pháp thủy nhiệt của chúng tôi hoạt động ở nhiệt độ thấp hơn (200 °C) nhưng vẫn đảm bảo chất lượng tinh thể tốt. Điểm nổi bật là khả năng tạo ra giao diện trực tiếp giữa BTO và TiO_2 trong cùng một quy trình, tạo heterostructure với liên kết hóa học mạnh mà các phương pháp trộn cơ học khó đạt được [8].

THỰC NGHIỆM

Các hóa chất được sử dụng trong nghiên cứu bao gồm titanium dioxide (TiO_2), barium hydroxide octahydrate ($Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$), Sodium hydroxide (NaOH), hydrochloric acid (HCl). Quá trình tổng hợp được thực hiện theo phương pháp thủy nhiệt với bột nano TiO_2 đóng vai trò tiền chất. BTO được tổng hợp qua hai giai đoạn thủy nhiệt chính. Giai đoạn đầu, TiO_2 được trộn với NaOH 10 M rồi thủy nhiệt ở 200 °C tạo tiền chất bột trắng. Sau khi rửa sạch và sấy khô, tiền chất được chia đôi: một nửa giữ nguyên, nửa còn lại xử lý bằng HCl 0,2 M. Giai đoạn hai, cả hai mẫu đều được phân tán trong $Ba(OH)_2.8H_2O$ 0,05 M và thủy nhiệt ở 200 °C trong 8 giờ. Sự khác biệt quan trọng là: mẫu đã xử lý HCl tạo ra thanh nano BTO hoàn chỉnh, trong khi mẫu không xử lý HCl tạo phức hệ BTO/TiO_2. Sau khi lọc rửa, vật liệu thu được ở dạng bột, rồi được phân tán đồng nhất trong dung dịch polymer tạo thành gel polymer/bột vật liệu. Màng mỏng chứa vật liệu được chế tạo bằng cách trải đều gel polymer/bột vật liệu lên bề mặt đế kim loại và sấy khô tự nhiên để loại bỏ dung môi và tạo cấu trúc màng ổn định. Để đánh giá tính chất áp điện của BTO và phức hệ BTO/TiO_2, các màng được tạo biến dạng cơ học có kiểm soát thông qua việc uốn cong. Hiệu ứng áp điện được đánh giá bằng phương pháp đo phổ huỳnh quang. Sự thay đổi cường độ phát quang, phản ánh khả năng tạo và tách điện tích dưới tác động của ứng suất cơ học.

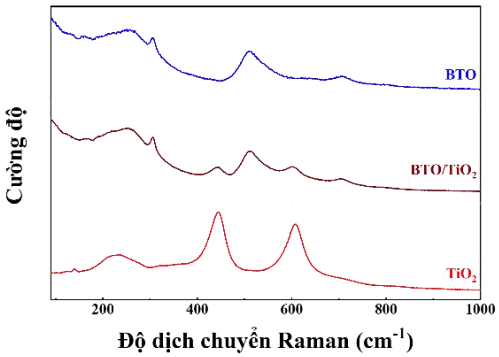
KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN



Hình 1: Phổ XRD của phức hệ BTO/TiO_2 và BTO

Phân tích cấu trúc tinh thể của ba mẫu đã được thực hiện bằng thiết bị nhiễu xạ tia X (XRD) và quang phổ Raman. Hình 1 thể hiện phổ XRD của TiO_2, phức hợp TiO_2/BTO và BTO. Sau quá trình thủy nhiệt, mẫu xuất hiện các đỉnh tại 21,1°, 22,2°, 30,8°, 31,6°, 38,3°, 43,1°, 45,3°, 48,9°, 50,5°, 50,9°, 54,4°, 55,8°, 64,3°, 65,9°, 68,9°, tương ứng với các mặt tinh thể (001), (100), (101), (110), (111), (002), (200), (102), (201), (210), (112), (211), (202), (220), (211) của $BaTiO_3$ [9]. Phức hợp BTO/TiO_2 vẫn thể hiện các đỉnh đặc trưng của TiO_2 tại 27,4°, 36,1°, 53,8° tương ứng với các mặt tinh thể (110), (101), (211) [10], xác nhận việc chế

tạo thành công phức hợp hai pha. Trong quá trình hình thành BTO, HCl đóng vai trò quan trọng trong việc hỗ trợ phân hủy hoàn toàn TiO_2 còn dư từ giai đoạn thủy nhiệt đầu tiên với NaOH. Quá trình thủy nhiệt tiếp theo đã thúc đẩy sự chuyển đổi hoàn toàn từ tiền chất này thành cấu trúc BTO, điều này được chứng minh rõ ràng qua sự biến mất hoàn toàn của tất cả các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của TiO_2 trong mẫu BTO cuối cùng.

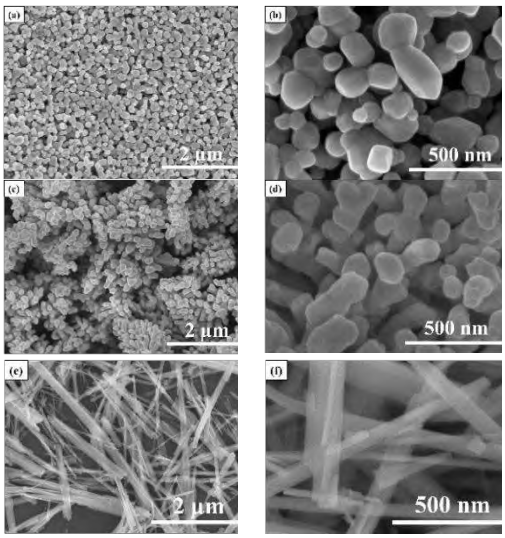


Hình 2: Phổ Raman của phức hệ BTO/TiO_2, BTO và TiO_2 thương mại

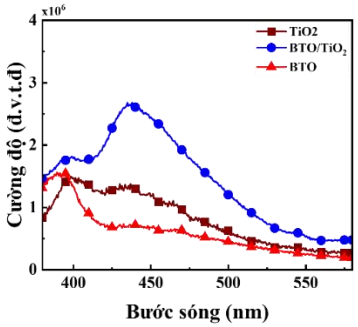
Hình 2 thể hiện phổ Raman của tất cả các cấu trúc nano được tổng hợp. Đối với BTO, các mode dao động đặc trưng xuất hiện với các đỉnh nổi bật tại 305 cm^{-1} [E(TO+LO), B_1], 508 cm^{-1} [E(TO)] và 706 cm^{-1} [A_1(LO), E(LO)] [11]. Trong khi đó, mẫu phức hợp BTO/TiO_2 thể hiện sự xuất hiện bổ sung của hai đỉnh tại 443 cm^{-1} và 600 cm^{-1}, tương ứng với các mode dao động Eg và A1g của TiO_2 rutile. Kết quả phổ Raman này hoàn toàn phù hợp với phân tích XRD đã trình bày ở trên, xác nhận sự tồn tại đồng thời của cả hai pha TiO_2 rutile và BTO trong phức hợp, chứng minh thành công việc chế tạo vật liệu phức hợp hai thành phần.

Hình 3 thể hiện ảnh SEM của TiO_2, phức hợp BTO/TiO_2 và BTO, cho thấy sự tiến triển của cấu trúc tinh thể theo thời gian thủy nhiệt. Vật liệu TiO_2 ban đầu có cấu trúc hạt nano Hình 3(a) và (b). Hình 3(c) và (d) ảnh SEM phức hệ BTO/TiO_2 khi không có sự xuất hiện HCl. Trong khi đó, các mẫu Hình 3(e) và (f) ảnh SEM của BTO, do sự có mặt của HCl đã khử toàn bộ TiO_2 nên BTO ở dạng thanh hoàn chỉnh và tinh khiết.

Hình 4 trình bày phổ huỳnh quang của TiO_2, phức hệ BTO/TiO_2 và BTO. Mẫu TiO_2 ban đầu cho thấy cường độ phát xạ huỳnh quang thấp, cho thấy ít khuyết tật trong cấu trúc. Quá trình thủy nhiệt không có sự xuất hiện của HCl đã hình thành phức hợp BTO/TiO_2, sự xuất hiện của BTO đã làm tăng đáng kể cường độ phát xạ huỳnh quang của sai hỏng, cho thấy BTO đóng vai trò tạo sai hỏng trong phức hệ . Tuy nhiên, khi quá trình thủy nhiệt có sự tham gia của HCl thì TiO_2 chuyển đổi hoàn toàn thành BTO, cường độ phát xạ huỳnh quang của TiO_2 và các sai hỏng giảm mạnh và gần như biến mất, cho thấy cấu trúc BTO đơn pha có ít khuyết tật hơn so với phức hệ hợp hai pha.

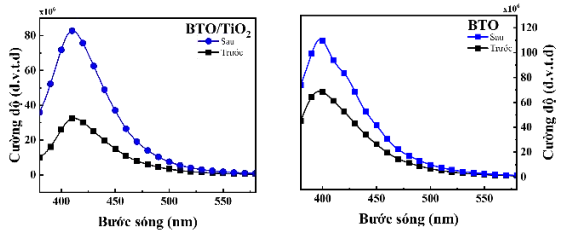


Hình 3:Ảnh SEM (a,b) TiO_2 thương mại, (c, d) BTO/TiO_2 và (e, f) BTO



Hình 4: Phổ huỳnh quang của TiO_2, phức hệ BTO/TiO_2 và BTO

Hình 5 phân tích hiệu ứng áp điện của phức hợp và BTO bằng phổ phát xạ huỳnh quang. Khi mẫu BTO và phức hệ BTO/TiO_2 cùng bẻ cong giống nhau cường độ huỳnh quang tăng lên đáng kể. Khi bẻ cong tạo ra stress trên bề mặt của BTO sinh ra điện thế tương tác với sự chuyển vùng năng lượng của TiO_2. Điều này được chứng minh qua kết quả đo huỳnh quang, khi bẻ cong cơ học, tín hiệu huỳnh quang của phức hợp BTO/TiO_2 tăng 2,5 lần so với trạng thái ban đầu, trong khi BTO thuần túy chỉ tăng 1,6 lần. Kết quả này chứng minh vai trò bổ trợ của BTO trong việc tăng cường huỳnh quang của TiO_2.



Hình 5: Phổ huỳnh quang của phức hệ BTO/TiO_2 và BTO trước và sau khi bẻ cong

KẾT LUẬN

Vật liệu BTO/TiO_2 chế tạo được thể hiện những đặc điểm độc đáo trong việc kết hợp tính chất piezoelectric và quang học, khác biệt rõ rệt so với các vật liệu composite truyền thống. Trong khi các composite BTO/PDMS cho điện áp đầu ra 10-35 mV và mật độ năng lượng 367,3 MeV/m² ở tần số cao 10 MHz [5], phức hệ BTO/TiO_2 của chúng tôi thể hiện khả năng tăng cường huỳnh quang lên 2,5 lần khi chịu biến dạng cơ học, cao hơn đáng kể so với BTO thuần (1,6 lần). Kết quả này chứng tỏ hiệu ứng synergy giữa hai thành phần, trong đó cấu trúc heterostructure BTO/TiO_2 tạo ra điện trường nội tại mạnh, ảnh hưởng trực tiếp đến quá trình tái tổ hợp electron-hole. Vật liệu của chúng tôi không chỉ duy trì tính chất piezoelectric mà còn kết hợp được tính chất quang xúc tác của TiO_2, mở ra ứng dụng đa chức năng trong lĩnh vực năng lượng và xử lý môi trường. Mặc dù có những ưu điểm nổi bật, phức hệ BTO/TiO_2 trong nghiên cứu này vẫn tồn tại một số hạn chế cần được khắc phục. Hạn chế chính là việc đánh giá hiệu ứng piezoelectric chỉ thông qua phương pháp gián tiếp (đo huỳnh quang) thay vì đo điện áp/dòng điện trực tiếp như các nghiên cứu về nanogenerator [5, 12], điều này khiến việc so sánh định lượng hiệu suất với các vật liệu khác trở nên khó khăn. Quy trình chế tạo thủy nhiệt hai bước tuy cho chất lượng cao nhưng phức tạp hơn và khó kiểm soát chính xác tỷ lệ pha BTO/TiO_2 trong sản phẩm cuối so với phương pháp phân tán đơn giản [5]. Về độ bền cơ học, vật liệu ceramic BTO/TiO_2 có thể kém linh hoạt hơn so với composite polymer, hạn chế khả năng ứng dụng trong các thiết bị yêu cầu độ uốn cong cao. Để khắc phục những hạn chế này, các nghiên cứu tiếp theo cần tập trung vào việc phát triển phương pháp đo lường điện trực tiếp, tối ưu hóa quy trình chế tạo để kiểm soát tỷ lệ pha và đánh giá ổn định dài hạn của vật liệu trong các điều kiện hoạt động thực tế.

Lời cảm ơn: Các tác giả N.D. Thiện, N.H. Tiệp, P.Đ. Thắng, L.M. Quỳnh và Đ.Q. Duy cảm ơn Đại học Quốc gia Hà Nội đã hỗ trợ qua nhóm nghiên cứu mạnh cấp ĐHQGHN.

Tài liệu tham khảo

1. J. Schneider et al., Chemical Reviews,114, 9919-9986 (2014).
2. M. Grätzel, Nature, 414, 338-344 (2001).
3. Y. Bessekhouad et al., Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 163, 569-580 (2004).
4. J. Low et al., Advanced Materials, 29, 1601694 (2017).
5. D. Meisak et al., ACS Omega 8, 13911-13919 (2023).
6. S. Korkmaz et al., Journal of Electroceramics, 48, 8-34 (2022).
7. H. Takahashi et al., Japanese Journal of Applied Physics 45, L30-L32 (2006).
8. J. Low et al., Advanced Materials 29, 1601694 (2017).
9. M. Biglar et al., Acta Mechanica et Automatica, 11, 275-279 (2017).
10. M. H. Nguyen et al., Journal of Industrial and Engineering Chemistry 104, 445-457 (2021).
11. S. Kappadan et al., Materials Chemistry and Physics, 255, 123583 (2020).
11. Z.L. Wang et al., Science, 312, 242-246 (2006).

SOLUTION GROWTH OF METHYLAMMONIUM LEAD IODIDE ($CH_3NH_3PBI_3$) PEROVSKITE NANORODS ON THE GLASS SUBSTRATE

Nguyen Van Cuong, Phung Dinh Hoat, Nguyen Xuan Thau, Nguyen Tien Anh, Pham Tien Hung*

Department of Physics, Military Technical Academy, No. 236 Hoang Quoc Viet, Nghia Do, Hanoi, Vietnam

*Email: hung.phamtien@lqdtu.edu.vn

Abstract:

Halide perovskite has garnered significant interest over the last decade as a promising class of materials for electrical, optoelectronic, and solar applications. It is still challenging to control the morphology and structure of nanocrystalline perovskite to maximize its photoelectric usage. In this work, the preparation and characterization of methylammonium lead iodide perovskite ($MAPbI_3$) nanorods on a glass substrate using a solution method have been investigated. The $Pb(Ac)_2$ film was prepared by spin-coating a solution of $Pb(CH_3COO)_2$ ($Pb(Ac)_2$) in N, N-dimethylformamide ($(CH_3)_2NC(O)H$: DMF). The $MAPbI_3$ film was formed through the conversion process of $Pb(Ac)_2$ film in the methylammonium iodide (CH_3NH_3I: MAI) solution. The structure and morphology of the as-synthesized material were confirmed by field emission scanning electron microscopy (FE-SEM) and X-ray diffraction spectroscopy (XRD). The results revealed that uniform $Pb(Ac)_2$ films, with different thicknesses ranging from 40 to 130 nm, have been converted into a $MAPbI_3$ film consisting of nanorods with an average diameter of 80 nm and a length of 1-2 µm. Finally, the growth mechanism of the $MAPbI_3$ nanorods was also discussed.

Keywords*:* $MAPbI_3$, Halide perovskite, Nanorods, Solution method.

INTRODUCTION

Recently, organic-inorganic hybrid perovskite materials piqued researchers' interest with their potential uses in optoelectronic devices. Methylammonium lead halide perovskites $MAPbX_3$ (X = Cl, Br, and I) have high optical absorption coefficients [1-4], long carrier diffusion lengths [5], and high optical gain [6], making them good candidates for high-efficiency solar cells [7]. The octahedral structure's versatility allows it to be tunable in several properties, making it applicable to a variety of applications.

$MAPbI_3$ is one of the most widely used light-harvesting perovskite compounds in photovoltaic applications [8]. Typically, $MAPbI_3$ is fabricated through a one-step or two-step process [9, 10]. In the one-step method, the precursor salts are dissolved separately in a common solvent, then mixed and precipitated into a solution. Alternatively, the $MAPbI_3$ film can be deposited using a two-step process. First, the precursor layer is deposited by spin coating or dip coating. In the second step, the precursor film is converted into $MAPbI_3$ by immersing it in methylammonium iodide (MAI) or dropping the converter solution on top while spin coating.

In this study, the $MAPbI_3$ thin film was fabricated by the conversion of the lead acetate thin film in MAI solution. The growth and formation mechanism of $MAPbI_3$ nanorods was explained through the investigation of reaction parameters. XRD and SEM were employed to characterize the samples' crystal and morphological properties. It was observed that the $PbAc_2$ thickness film can be controlled by $PbAc_2$ concentration, and the growth mechanism of $MAPbI_3$ nanorods depends on the lead acetate film thickness and the seeding layer of $MAPbI_3$.

EXPERIMENTAL

$PbAc_2$ layer deposition via spin-coating

Prior to construction, the glass substrates were cleaned by sonication with acetone, alcohol, deionized water, and isopropanol (IPA) every 5 minutes, followed by a 15-minute UV-ozone treatment (dry N_2). Then a layer of $Pb(Ac)_2$ was spin-coated onto the glass substrate with different concentrations. To generate different concentrations of $PbAc_2$ solutions, 100, 300, and 500 mg of $PbAc_2{\cdot}3H_2O$ were dissolved in 1 mL of DMF and baked in air at 70 ^oC.

The different thicknesses of $PbAc_2$ layers were spin-coated from these prepared $PbAc_2$ solutions on the glass substrate at 3000 rpm for 30 s and annealed at 70 °C for 10 min. The spin-coating process was performed under ambient conditions with a humidity level of 45 %.

Conversion into $MAPbI_3$

The first MAI solution was prepared with a high concentration of 40 mg/mL of MAI/IPA for making the $MAPbI_3$ seeding layer. Then, the MAI converter solutions were prepared with a low concentration of 8 mg/mL of MAI/IPA for making the $MAPbI_3$ nanorods. This experiment was also performed under ambient conditions with a humidity level of 45 %.

Characterization

The as-synthesized sample's morphologies were analyzed using field emission electron microscopy (FE-SEM - JSM-6701F) at a 10 kV accelerating voltage. The sample's phase composition, crystallinity, and chemical composition were evaluated by X-ray diffraction (XRD) using CuKα radiation (λ = 1.54178 Å) at a potential and current of 40 kV and 30 mA, respectively.

RESULTS AND DISCUSSION

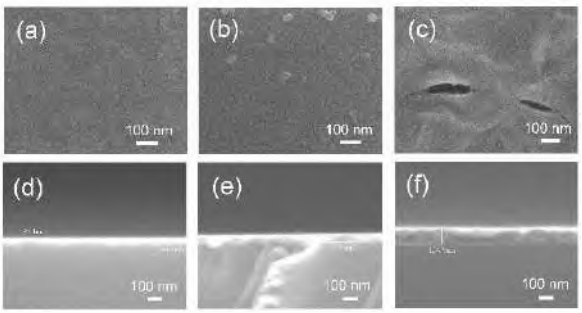


Fig. 1: Top-view and Cross-section FE-SEM images of lead acetate films at different concentrations of $PbAc_2$ solution: (a, d) 100 mg $PbAc_2$/mL DMF; (b, e) 300 $PbAc_2$/mL DMF; (c, f) 500 $PbAc_2$/mL DMF

Fig. 1 shows the top-view and cross-section FE-SEM images of the $PbAC_2$ layer. We can see the surface of $PbAc_2$ films are very smooth (Fig. 1(a-c)). The thickness of $PbAc_2$ increased from 40 to 130 nm with the increase of $PbAc_2$ solution (Fig. 1(d-f)).

The $MAPbI_3$ seeding layer with the nanoparticles is shown in Fig. 2. Over soaking time, these seeds promoted the growth of nanorod structures (Figs. 3, 5, 7). It was observed that the density and length of nanorods increased with the increase in soaking time. However, the nanorods tend to be dispersed in the solution after 60 min of soaking in the case of a PbAc layer thickness of 40 nm (Fig. 3(e-f)).

The $PbAc_2$ layer thicknesses also affected the growth rate of $MAPbI_3$ nanorods (Figs. 3c, 5c, 7c). The density and length of nanorods were higher for the sample with a thicker $PbAc_2$ layer film (Figs. 3c, 5c, 7c). At a growth time of 2 min (Figs. 3a, 5a, 7a), the morphology of as-converted $MAPbI_3$, is similar to the morphology of seeding layer (Fig. 2). At 10 min, it can be seen that nanorods have grown from the surface (Figs. 3b, 5b, 7b). The optimal growth time of the nanorod was found to be 60 min (Figs. 3c, 5c, 7c). The nanorods range from 1 to 2 µm in length and are several tens of nanometers in diameter. In addition, a few nanoplates were also observed.

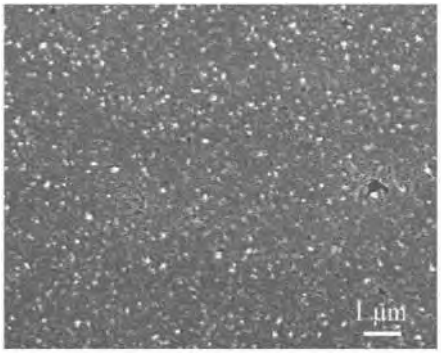


Fig. 2: FE-SEM images of the seeding layer $MAPbI_3$ after converting from MAI high concentration for 5 seconds.

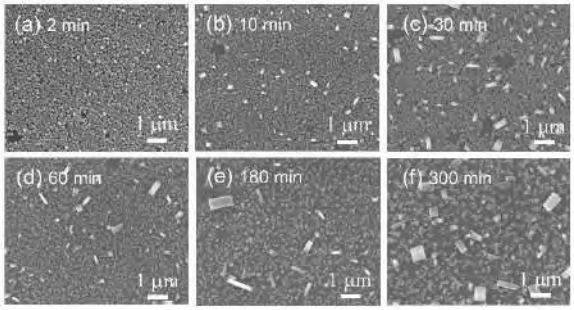


Fig. 3: FE-SEM images of $PbAc_2$ film (100 mg $PbAc_2$/mL DMF) converted to $MAPbI_3$ after different soaking times: (a) 2 min; (b) 10 min; (c) 30 min; (d) 60 min; (e) 180 min; (f) 300 min.

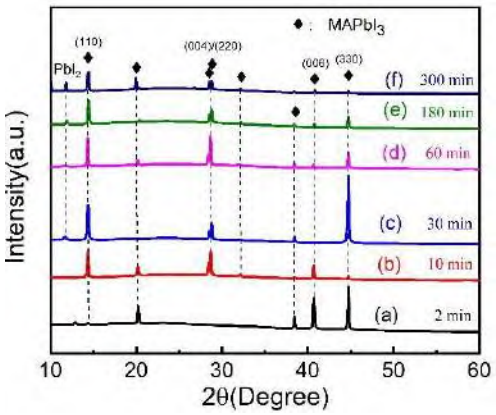


Fig. 4: XRD patterns of $PbAc_2$ film (100 mg $PbAc_2$/mL DMF) converted to $MAPbI_3$ after different soaking times: (a) 2 min; (b) 10 min; (c) 30 min; (d) 60 min; (e) 180 min; (f) 300 min

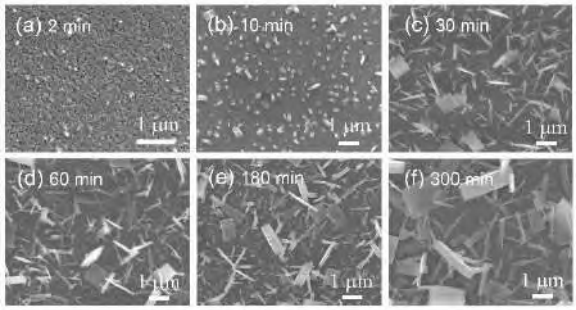


Fig. 5: FE-SEM images of $PbAc_2$ film (300 mg $PbAc_2$/mL DMF) converted to $MAPbI_3$ after different soaking times: (a) 2 min; (b) 10 min; (c) 30 min; (d) 60 min; (e) 180 min; (f) 300 min

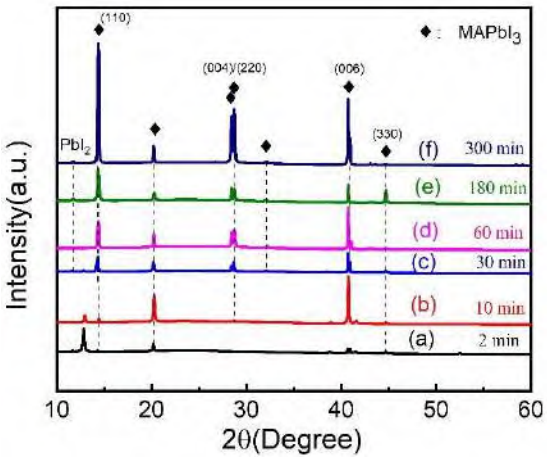


Fig. 6: XRD patterns of $PbAc_2$ film (300 mg $PbAc_2$/mL DMF) converted to $MAPbI_3$ after different soaking times: (a) 2 min; (b) 10 min; (c) 30 min; (d) 60 min; (e) 180 min; (f) 300 min

The XRD patterns of $PbAc_2$ film converted to $MAPbI_3$ with the different reaction times are shown in Figs. 4, 6, 8. The XRD confirms the as-converted $MAPbI_3$ is the tetragonal perovskite phase at all samples. It is also indicated that the $MAPbI_3$ nanorods were successfully fabricated.

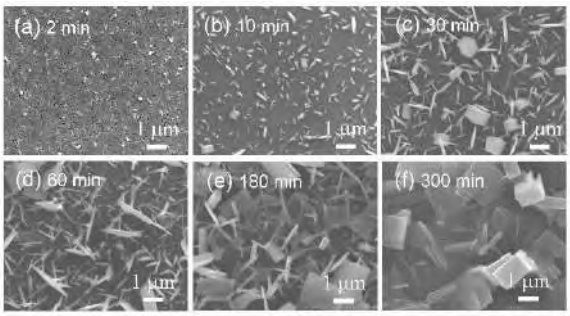


Fig. 7: FE-SEM images of $PbAc_2$ film (500 mg $PbAc_2$/mL DMF) converted to $MAPbI_3$ after different soaking times: (a) 2 min; (b) 10 min; (c) 30 min; (d) 60 min; (e) 180 min; (f) 300 min

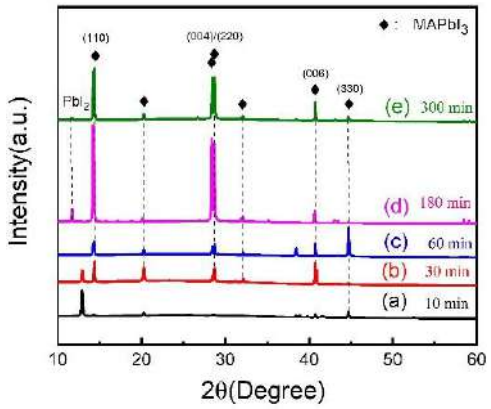


Fig. 8: XRD patterns of $PbAc_2$ film (500 mg $PbAc_2$/mL DMF) converted to $MAPbI_3$ after different soaking times: (a) 2 min; (b) 10 min; (c) 30 min; (d) 60 min; (e) 180 min; (f) 300 min

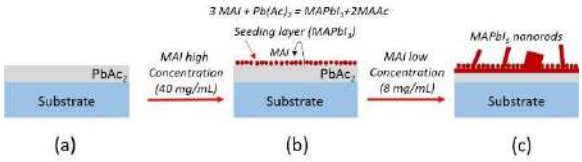


Fig. 9: Schematic illustrations of the growth mechanism of $MAPbI_3$ nanorods: (a) $PbAc_2$ layer; (b) Seeding layer; (c) $MAPbI_3$ nanorods

Based on the above discussion, the overall crystallization process of perovskite nanorods consists of two steps: Nucleation (seeding layer - Fig. 9b), and oriented perovskite growth (Fig. 9c).

CONCLUSION

In summary, we demonstrated the fabrication of $MAPbI_3$ nanorods via a dissolution-recrystallization growth mechanism during the solution conversion from $PbAc_2$ to $MAPbI_3$. XRD reveals the high single-crystal quality and tetragonal perovskite phase of the $MAPbI_3$ nanorods. The growth mechanism of $MAPbI_3$ nanorods was also discussed in detail. Furthermore, the results provide new insights into the crystal growth of $MAPbI_3$ nanorods, which is critical for the further development of enhanced photovoltaic and optoelectronic devices based on halide perovskite nanostructures.

Acknowledgements: This research received no specific grant from any funding project.

References

1. H. Huang, J. Shi, L. Zhu, D. Li, Y. Luo, and Q. Meng, Nano Energy, 27, 352 (2016).

2. P. Zhang, J. Xiong, W. H. Chen, P. Du, and L. Song, Dalt. Trans. , 52, 15974 (2023).

3. W. Zia, M. Malekshahi Byranvand, T. Rudolph, M. Rai, M. Kot, C. Das, M. Kedia, M. Zohdi, W. Zuo, V. Yeddu, M. I. Saidaminov, J. I. Flege, T. Kirchartz, and M. Saliba, ACS Energy Lett, 9, 1017 (2024).

4. S. Bouazizi, A. Bouich, W. Tlili, B. Kadri, M. Amlouk, A. Omri, and B. M. Soucase, Indian J. Phys, 98, 3341 (2024).

5. P. Ščajev, S. Miasojedovas, and S. Juršėnas, J. Mater. Chem. C, 8, 10290 (2020).

6. X. Zeng, Z. Liu, H. Du, Z. Wang, M. Li, M. Pi, J. Tan, D. Zhang, J. Yang, and J. Du, Adv. Opt. Mater, 10, 2201328 (2022).

7. R. Lu, Y. Liu, J. Zhang, D. Zhao, X. Guo, and C. Li, Chem. Eng. J, 433, 133845 (2022).

8. K. Mahmood, A. Khalid, and M. T. Mehran, Nanoscale Adv, 1, 64 (2019).

9. S. Sirkiä, M. T. Masood, M. Hadadian, S. Qudsia, E. Rosqvist, and J. H. Smått, ACS Omega (2023).

10. H. H. Huang, Q. H. Liu, H. Tsai, S. Shrestha, L. Y. Su, P. T. Chen, Y. T. Chen, T. A. Yang, H. Lu, C. H. Chuang, K. F. Lin, S. P. Rwei, W. Nie, and L. Wang, Joule 5, 958 (2021).

ẢNH HƯỞNG CỦA ION Nd^{3+} ĐẾN TÍNH CHẤT VẬT LÝ CỦA MÀNG MỎNG NFO/BZT-BCT

Phạm Xuân Thảo[1,*], Nguyễn Thị Sạ[1], Lưu Thị Nhạn[1], Đào Thị Thanh Tâm[2], Ngô Thu Hương[2]

[1]Trường Đại học Công Nghiệp Hà Nội, Số 298 Cầu Diễn, Tây Tựu, Hà Nội
[2]Trường Đại học Khoa học Tự nhiên - Đại học Quốc gia Hà Nội, Số 334 Nguyễn Trãi, Thanh Xuân, Hà Nội

*Email: pxthao2001@gmail.com

Tóm tắt:

Chúng tôi đã nghiên cứu ảnh hưởng của việc chiếu xạ ion Nd lên vật liệu màng mỏng $0,4NiFe_2O_4/(1 - 0,6)(0,5BaZr_{0,2}Ti_{0,8}O_3 - 0,5Ba_{0,7}Ca_{0,3}TiO_3)$ (kí hiệu là NFO/BZT-BCT). Màng mỏng NFO/BCT-BZT được chế tạo bằng phương pháp bốc bay bởi chùm tia điện tử. Vật liệu màng mỏng này có độ dày cỡ 150 nm được chiếu xạ chùm Nd^{3+} ứng với năng lượng 2 MeV, và liều lượng chiếu không đổi cỡ $1,12 \times 10^{14}$ ion/cm^2. Kết quả khảo sát tính chất của vật liệu cho thấy, sau khi được chiếu xạ và ủ nhiệt ở nhiệt độ 600 ^oC, với thời gian 60 phút, trong không khí, thì năng lượng vùng cấm đã bị suy giảm và thể hiện khả năng quang xúc tác. Điều này đã gợi mở tiềm năng ứng dụng của vật liệu trong lĩnh vực môi trường xử lý phân huỷ thuốc nhuộm tổng hợp.

Từ khóa: Multiferroic, sắt điện, sắt từ, quang xúc tác.

GIỚI THIỆU

Màng mỏng ($0,5BaZr_{0,2}Ti_{0,8}O_3 - 0,5Ba_{0,7}Ca_{0,3}TiO_3$) (kí hiệu là BZT-BCT) là một loại vật liệu gốm không chì (lead-free) với các đặc tính điện môi, áp điện, và sắt điện nổi bật, được ứng dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực công nghệ cao. Nhờ tính chất áp điện vượt trội (hằng số áp điện d33 lên đến 281 pC/N ở điều kiện tối ưu), màng mỏng BZT-BCT được sử dụng trong các cảm biến áp điện như cảm biến áp suất, gia tốc và bộ truyền động trong các thiết bị cơ điện tử, y tế, và công nghiệp. Màng mỏng BZT-BCT có khả năng ứng dụng trong quang học phi tuyến nhờ hiệu ứng quang điện và độ phản xạ cao, phù hợp cho các ứng dụng như tự bơm ghép pha (self-pumped phase conjugation) ở bước sóng khả kiến và cận hồng ngoại [1-3]. Trong lĩnh vực quang xúc tác, màng mỏng BZT-BCT có tiềm năng ứng dụng đáng kể nhờ các đặc tính bán dẫn, cấu trúc perovskite và khả năng điều chỉnh dải năng lượng. Màng mỏng BZT-BCT có thể hoạt động như một chất xúc tác quang hóa, hấp thụ ánh sáng (thường trong vùng UV hoặc cận UV) để tạo ra các cặp electron-lỗ (electron-hole pairs). Các electron và lỗ này sinh ra các gốc tự do (như •OH hoặc $•O_2^-$) có khả năng phân hủy các chất ô nhiễm hữu cơ trong nước hoặc không khí, như là thuốc nhuộm (methylene blue, rhodamine B) hoặc hợp chất hữu cơ dễ bay hơi (VOCs). Đặc tính sắt điện của BZT-BCT giúp tách hiệu quả cặp electron-lỗ, giảm tái hợp (recombination), từ đó nâng cao hiệu suất quang xúc tác. Nghiên cứu gần đây chỉ ra rằng, vật liệu multiferroic tổ hợp được tổng hợp từ vật liệu nền BZT-BCT có công thức thành phần $0,4NiFe_2O_4/0,6$BZT-BCT dạng bột có khả năng hấp thụ sóng điện từ dải rộng, do những đóng góp của tương tác điện từ tạo bởi hai pha sắt điện và sắt từ trong vật liệu [5-6]. Ứng với hàm lượng NFO đạt 40 % hợp phần [1], vật liệu thể hiện khả năng phân cực điện vượt trội hơn với các hàm lượng sắt điện, sắt từ khác. Mặc dù vậy, những nghiên cứu về vật liệu màng $0,4NiFe_2O_4/0,6$BZT-BCT được cho là khá mới mẻ. Đặc biệt, trong nghiên cứu này, vật liệu $0,4NiFe_2O_4/0,6$BZT-BCT sau khi được tạo màng, chúng được chiếu xạ bằng chùm tia Nd^{3+} nhằm khảo sát các đặc trưng cấu trúc và tính chất vật lý của vật liệu.

THỰC NGHIỆM

Vật liệu NFO, BZT-BCT được chế tạo từ các nguyên liệu thô, gồm các bột $BaCO_3$, $CaCO_3$, TiO_2, ZrO_2, NiO và Fe_2O_3, tất cả đều có độ tinh khiết từ 99,9 % trở lên. Các hợp chất composite dạng hạt chứa BZT-BCT và NFO được chế tạo riêng biệt. Sau đó, các hỗn hợp 0,4NFO/0,6BZT-BCT được cân theo hợp phần của các pha NFO và BZT-BCT được nghiền và trộn bằng phương pháp nghiền bi năng lượng cao trong 30 phút. Sau khi trộn, các hỗn hợp bột được ép viên dưới áp suất 7 tấn/cm². Mỗi bộ viên sau đó được thiêu kết trong không khí, trong 5 giờ, ở nhiệt độ 1300 °C đối với mẫu BZT-BCT và 1000 °C đối với mẫu NFO, với tốc độ gia nhiệt 5 °C/phút. Sau đó, các mẫu được làm nguội tự nhiên đến nhiệt độ phòng. Màng mỏng $0,4NiFe_2O_4/0,6$BZT-BCT được chế tạo bằng

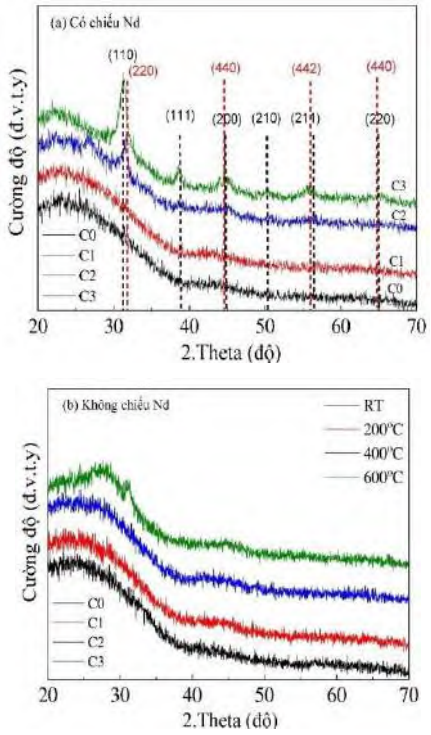
phương pháp bốc bay bằng chùm tia điện tử (PED), sau đó được chiếu xạ Nd với năng lượng 2 MeV và liều chiếu xạ không đổi cỡ 1,12 × 10^{14} ion/cm^2. Các mẫu sau đó được ủ nhiệt ở các nhiệt độ khác nhau: nhiệt độ phòng, 200 ^oC, 400 ^oC và 600 ^oC, trong thời gian 1 giờ, trong không khí và tốc độ gia nhiệt là 2 ^oC/phút (kí hiệu các mẫu tương ứng là C0, C1, C2 và C3).

Đặc trưng về cấu trúc tinh thể và độ dày màng mỏng của vật liệu tổng hợp được kiểm tra qua giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) bằng thiết bị Equinox 5000 (Thermo Scientific, bức xạ Cu-K với = 1,54056 Å) và hình ảnh kính hiển vi điện tử quét (SEM) thông qua thiết bị Fe-SEM S4800 (Hitachi), tương ứng. Tính chất quang học của vật liệu tổng hợp cũng đã được nghiên cứu thông qua phổ UV-Vis đo được trên Máy quang phổ UV-Vis-NIR Cary 5000. Sự phân hủy quang của dung dịch RhB đã đánh giá hoạt tính quang xúc tác của vật liệu tổng hợp. Để khảo sát được đặc tính quang xúc tác bằng thiết bị đo UV-vis, mẫu màng được phủ lên đế thuỷ tinh có diện tích mặt 20 × 20 mm. Để đảm bảo cho đế thuỷ tinh không bị cong vênh, hệ mẫu được ủ đến nhiệt độ tối đa 600 ^oC. Mẫu màng được thả chìm gần bề mặt, trong 100 mL dung dịch Rhodamine B (RhB). Trước khi chiếu xạ, hỗn hợp dung dịch được khuấy trong bóng tối trong 60 phút để đảm bảo trạng thái cân bằng. Để kích thích phản ứng quang xúc tác, chúng tôi đã sử dụng đèn cực tím có cường độ quang thông 22 mJ/cm^2, bước sóng 254 nm, (model 30E, OAI, Mỹ). Tất cả các phép đo để đánh giá tính chất của vật liệu tổng hợp được thực hiện ở nhiệt độ phòng.

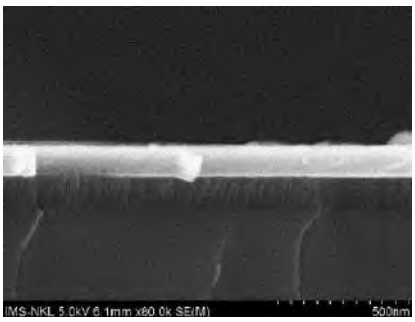
KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Hình 1 là giản đồ nhiễu xạ tia X của hệ vật liệu 0,4NFO/0,6BZT-BCT dạng màng mỏng được ủ ở các nhiệt độ khác nhau. Kết quả nghiên cứu cho thấy: Với các mẫu được ủ ở dưới 200 ^oC, giản đồ nhiễu xạ tia X không xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ, như vậy vật liệu duy trì đặc trưng cấu trúc ở trạng thái vô định hình; Khi nhiệt độ ủ tăng đến 400 ^oC, trên giản đồ nhiễu xạ tia X xuất hiện các đỉnh đặc trưng của đỉnh nhiễu xạ như của vật liệu BZT-BCT và NFO. Điều này được thể hiện bằng các bộ chỉ số miller (hkl) của BZT-BCT mầu đen và NFO màu đỏ như trên Hình 1a.

Khi nhiệt độ ủ tăng đến 600 ^oC, các đỉnh nhiễu xạ trở nên rõ nét hơn. Điều này có thể giải thích rằng khi tiến hành ủ nhiệt mẫu màng đến 600 ^oC, quá trình kết tinh đã xảy ra ứng với pha sắt điện và pha sắt từ NFO. Trong khi đó, sự có mặt của Nd trong phân mạng đã góp phần thúc đẩy quá trình tạo mầm kết tinh trong vật liệu và nó thể hiện qua giản đồ nhiễu xạ tia X của hệ vật liệu màng khi không chiếu Nd (Hình 1b). Như vậy, mặc dù hệ mẫu được ủ ở cùng nhiệt độ, nhưng quá trình kết tinh trong vật liệu lại không rõ ràng, nên không xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của pha BZT-BCT và NFO. Do đó, việc chiếu xạ Nd vào màng đóng vai trò quan trọng trong việc tăng cường khả năng kết tinh của vật liệu màng 0,4NFO/0,6BZT-BCT.



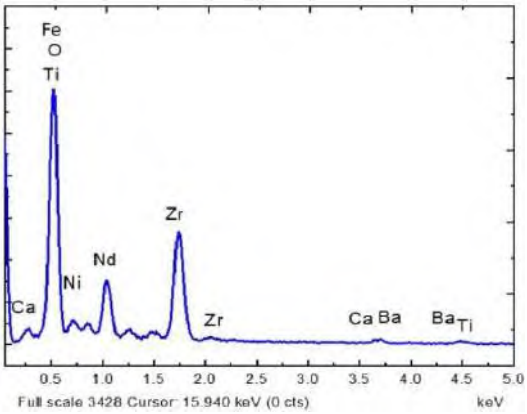
Hình 1: Giản đồ nhiễu xạ tia X của màng mỏng NFO/BZT-BCT sau khi ủ nhiệt: (a) có chiếu Nd; (b) không chiếu Nd



Hình 2: Ảnh SEM (mặt cắt) của màng mỏng NFO/BZT-BCT sau khi chiếu Nd và ủ nhiệt ở nhiệt độ 600 ^oC

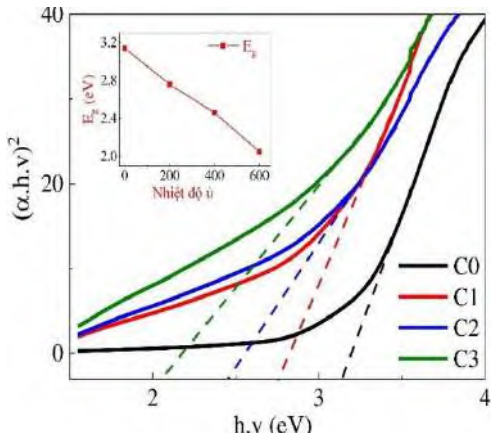
Hình 2 là ảnh SEM của mẫu màng được ủ ở nhiệt độ 600 ^oC. Kết quả thể hiện độ dày màng thu được khá đồng nhất và đạt khoảng 150 nm.

Bên cạnh đó, phổ EDX (Hình 3) cũng chỉ ra rằng tất cả các nguyên tố hóa học trong hệ vật liệu đều có mặt trên phổ EDX và không xuất hiện các đỉnh phổ của nguyên tố khác.



Hình 3: Phổ EDX của màng mỏng NFO/BZT-BCT sau khi chiếu Nd và ủ ở nhiệt độ 600 ^{o}C trong không khí

Chiếu chùm tia (ion implantation) Nd vào màng mỏng BZT-BCT cho phép các ion Nd^{3+} đi vào cấu trúc tinh thể của vật liệu. Đây là quá trình pha tạp Nd vào mạng perovskite, từ đó điều chỉnh các đặc tính điện, quang và xúc tác của màng mỏng. Trong đó, Nd^{3+} có thể giúp thu hẹp dải năng lượng (band gap) của BZT-BCT, giúp vật liệu hấp thụ ánh sáng khả kiến tốt hơn và tăng hiệu suất quang xúc tác (ví dụ: phân hủy chất ô nhiễm hoặc tách nước).



Hình 4: Mối quan hệ giữa $(\alpha hv)^2$ và hv. Hình nhỏ chèn phía trên thể hiện giá trị của năng lượng vùng cấm phụ thuộc nhiệt độ ủ của hệ màng NFO/BZT-BCT

Giá trị năng lượng vùng cấm của hệ vật liệu màng mỏng được đưa ra trên Hình 4. Hình ảnh cho thấy các mẫu đều có bờ hấp thụ ở khoảng 400-500 nm và giảm dần khi bước sóng tăng. Độ rộng năng lượng vùng cấm (E_g) có thể xác định được theo phương trình sau [5]:

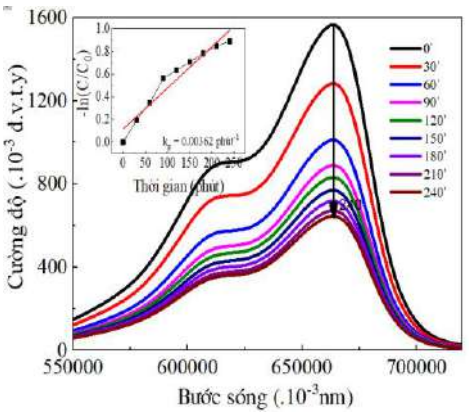
$$(\alpha hv)^n = A(hv - E_g) \quad (1)$$

trong đó: α là hệ số hấp thụ; λ là bước sóng; A là hằng số; số mũ n là hằng số. Mối quan hệ giữa $(\alpha hv)^2$ và hv cũng được thể hiện trong Hình 4. Giá trị E_g giảm trong khoảng từ 3,02 eV xuống 2,18 eV đã giúp tăng khả năng hấp thu trong vùng sáng khả kiến. Kết quả nghiên cứu ở đây thể hiện rằng, vật liệu màng C3 được ủ ở nhiệt độ 600 ^{o}C có năng lượng vùng cấm nhỏ nhất trong các mẫu. Như vậy, vật liệu này có tiềm năng tham gia các phản ứng quang xúc tác.

Đặc tính xúc tác quang của vật liệu được ủ ở nhiệt độ 600 ^{o}C được đưa ra ở Hình 5. Trong đó, phổ hấp thụ của thuốc nhuộm RhB theo thời gian chiếu tia UV khác nhau đối với mẫu C3 ở nhiệt độ phòng. Sau 240 phút chiếu tia UV, nồng độ thuốc nhuộm RhB tổng hợp đã giảm hơn 63 %, dẫn đến sự đổi màu của dung dịch. Quá trình quang xúc tác sẽ được đánh giá dựa trên tốc độ quang xúc tác bằng phương trình giả bậc nhất như sau [2]:

$$-\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = k_p.t \quad (2)$$

trong đó: k_p là hằng số tốc độ phân hủy và t là thời gian phân hủy. Bằng cách vẽ đồ thị -ln(C0/C) theo thời gian phân hủy, k_p được định nghĩa là giá trị độ dốc của đường thẳng. Giá trị độ dốc mẫu C3 được trích xuất với hệ số k_p = 3,62.10^{-3} phút^{-1} tương ứng với hệ số xác định R^2 = 0,9356. Điều này chỉ ra rằng vật liệu màng C3 có khả năng thực hiện hoạt tính quang xúc tác rất mạnh mẽ.



Hình 5: Phổ hấp thụ tia UV của thuốc nhuộm RhB sau khi chiếu tia UV ở nhiệt độ phòng. Hình nhỏ chèn trên góc trái thể hiện sự phụ thuộc của –ln(C/C$_0$) vào thời gian chiếu tia UV

KẾT LUẬN

Chúng tôi đã chế tạo thành công hệ vật liệu màng mỏng 0,4NFO/0,6BZT-BCT pha tạp Nd bằng phương pháp cấy ion bởi máy gia tốc hạt. Độ dày màng thu được khoảng 150 nm. Giản đồ XRD xác nhận sự tồn tại của pha sắt điện BZT-BCT và pha sắt từ NFO trong hợp phần. Việc đưa ion Nd^{3+} vào trong phân mạng của vật liệu đã kích thích quá trình kết tinh của vật liệu ở nhiệt độ ủ nhiệt dưới 600 ^{o}C. Ngoài ra, năng lượng vùng cấm quang E_g giảm từ 3,02 *e*V với mẫu chưa ủ nhiệt xuống còn 1,86 *e*V với mẫu ủ ở 600 ^{o}C. Vật liệu màng thể hiện hoạt tính quang xúc tác mạnh với tia UV và hệ số phân huỷ k_p = 3,62.10^{-3} phút^{-1}. Những cải thiện này cho thấy vật liệu 0.4NFO/0.6BZT-BCT pha tạp Nd bằng phương pháp cấy ion là ứng viên tiềm năng cho ứng dụng phân hủy thuốc nhuộm tổng hợp dưới ánh sáng khả kiến, mở ra triển vọng trong xử lý môi trường bằng phương pháp quang xúc tác.

Lời cảm ơn: Công trình này được thực hiện với sự hỗ trợ về kinh phí của đề tài KH&CN cấp trường, Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội, mã số 27-2025-RD.

Tài liệu tham khảo

1. Tran Dang Thanh, Bui Son Tung, Tran Quang Dat, Dinh Chi Linh, Bui Xuan Khuyen, Le Thi Giang, Phan Tien Danh and Dao Son Lam, RSC Adv.,15, 24679 (2025).
2. C. W. Nan, M. I. Bichurin, S. Dong, D. Viehland and G. Srinivasan, J. Appl. Phys. Rev.,103, 031101 (2008).
3. C. Binek and B. Doudin, J. Phys.: Condens. Matter, 17, 39-44 (2005),
4. L. Kozielski and F. Clemens, Process. Appl. Ceram., 6, 15-20 (2012).
5. S. M. Mane, P. M. Tirmali and S. B. Kulkarni, Mater. Chem. Phys., 213, 482 491 (2018).
6. Z. Yun, G. Zheng, H. Dong, et al., J. Mater. Sci.: Mater. Electron., 35, 936 (2024).

ẢNH HƯỞNG CỦA NHIỆT ĐỘ THIÊU KẾT ĐẾN ĐẶC TRƯNG DÒNG RÒ VÀ CƠ CHẾ DẪN ĐIỆN CỦA MÀNG MỎNG SẮT ĐIỆN $Ba(Zr,Ti)O_3$

Tạ Việt Cương[1], Trịnh Thị Hà[2], Vũ Thu Hiền[1,*]

[1]Khoa Vật liệu điện tử và Linh kiện, Trường Vật liệu, Đại học Bách khoa Hà Nội, Số 01 Đại Cồ Việt, Bạch Mai, Hà Nội
[2]Phòng Phát triển chương trình Đại học, Ban Nghiên cứu và Phát triển, Đại học FPT,
Khu Công nghệ cao Láng Hòa Lạc, Km29, Thạch Thất, Hà Nội

*Email: hien.vuthu@hust.edu.vn

Tóm tắt:

Trong nghiên cứu này, màng mỏng sắt điện không chì $(Ba(Ti_{1-x}Zr_x)O_3$ (BZT) với x = 0,20 được lắng đọng trên đế điện cực $LaNiO_3/SiO_2/Si(100)$ (LNO) bằng phương pháp sol-gel. Ảnh hưởng của nhiệt độ ủ kết tinh lên vi cấu trúc và đặc trưng dòng rò của màng BZT được nghiên cứu. Kết quả cho thấy mật độ dòng rò (J) giảm gần hai bậc độ lớn khi tăng nhiệt độ ủ kết tinh từ 550 ^oC lên 650 ^oC. Bên cạnh đó, các kết quả phân tích TGA, XRD và SEM cho thấy sự hình thành pha và đặc tính phát triển hạt của màng BZT tăng khi nhiệt độ thiêu kết tăng. Kết quả thu được chứng minh mối tương quan giữa tính chất vật lý và sự hình thành cũng như phát triển hạt của màng mỏng BZT.

Từ khóa: Màng mỏng sắt điện, BZT, sol-gel, vi cấu trúc, dòng rò.

GIỚI THIỆU

Vật liệu sắt điện không chứa chì trên cơ sở $BaTiO_3$ (BT) được nghiên cứu nhiều cho các ứng dụng tụ điện môi, và các linh kiện điều chỉnh bằng vi sóng như bộ lọc tần số linh hoạt, bộ cộng hưởng, bộ dao động điều khiển bằng điện áp và bộ dịch pha do chúng sở hữu hằng số điện môi cao [1-3]. Tuy nhiên, trở ngại chính của vật liệu này trong các ứng dụng thực tế là tổn hao điện môi và dòng rò lớn do trạng thái oxy hóa của Ti dễ bị khử từ Ti^{4+} thành Ti^{3+} [4].

Để cải thiện tính chất điện của vật liệu BT, các nhà nghiên cứu thường đưa vào những ion kim loại khác nhau hoặc thay đổi điều kiện thiêu kết [5, 6]. Sự thay thế cation đồng hóa trị cho vị trí kim loại trong mạng nền BT ví dụ như Sr^{2+}, Ca^{2+} thay cho Ba^{2+} và Zr^{4+}, Sn^{4+} cho Ti^{4+} đóng vai trò rất quan trọng trong việc cải thiện tính chất vật liệu. Do ion Zr^{4+} (bán kính ion ~ 0,087 nm) bền hơn về mặt hóa học so với Ti^{4+} (bán kính ~ 0,068 nm), và có kích thước ion lớn hơn để mở rộng kích thước ô mạng tinh thể. Thêm vào đó, hiện tượng nhảy điện tử giữa Ti^{4+} và Ti^{3+} có thể được giảm bớt thông qua việc thay thế bằng Zr, từ đó giảm dòng rò và tăng cường tính chất điện môi của vật liệu [7]. Tỉ lệ Zr/Ti là một tham số rất quan trọng cho chế tạo màng mỏng $Ba(Zr_xTi_{1-x})O_3$ chất lượng cao. Hennings và cộng sự đã báo cáo rằng khi tăng hàm lượng Zr, các cực đại hằng số điện môi ε trong giản đồ ε -T tiến lại gần nhau và hợp nhất tại $x \geq 0,1$ [8]. Cho đến nay, màng mỏng $Ba(Zr_xTi_{1-x})O_3$ được chế tạo bằng các kỹ thuật như quay phủ sol-gel, lắng đọng xung laser (PLD) và phún xạ cao tần. Phương pháp PLD được biết đến là lựa chọn tốt cho chế tạo màng chất lượng cao nhưng đòi hỏi thiết bị đắt tiền và yêu cầu môi trường chân không cao.

Trong nghiên cứu này, vi cấu trúc và đặc trưng dòng rò của màng mỏng $Ba(Zr_{0,2}Ti_{0,8})O_3$ (BZT) chế tạo bằng phương pháp đơn giản sol-gel được trình bày. Ảnh hưởng của nhiệt độ ủ kết tinh đến tính chất dòng rò và cơ chế dẫn điện trong màng cũng được thảo luận chi tiết.

THỰC NGHIỆM

Màng mỏng [$Ba(Ti_{0,8}Zr_{0,2})O_3$, BZT] được quay phủ trên điện cực $LaNiO_3/SiO_2/Si(100)$ (LNO) bằng phương pháp sol-gel. Các tiền chất để chế tạo sol BZT bao gồm muối axetat $Ba(CH_3COO)_2$ và các alkoxide kim loại $Ti(C_3H_7O)_4$, $Zr(C_3H_7O)_4$. Dung môi sử dụng là axit axetic, $C_3H_8O_2$ (2-MOE) cùng với các chất làm bền $C_5H_8O_2$ (Acetylacetone- Acac) và $CHONH_2$ (Formamide- FM) nhằm tăng độ nhớt và giảm nứt gãy trong quá trình tạo màng.

Muối $Ba(CH_3COO)_2$ được hòa tan hoàn toàn bằng axit axetic và hồi lưu ở 124 ^oC trong 5 giờ. Sau khi làm nguội sol muối Ba về nhiệt độ phòng, thêm hợp chất alkoxide Ti và Zr vào bình cầu, thêm dung môi 2-MOE và các chất phụ trợ Acac & FM. Dung dịch tiền chất trên được hồi lưu ở 80 ^oC trong ít nhất 3 giờ và khuấy đều để được sol đồng nhất. Cuối cùng thêm vào lượng dung môi 2-MOE để thu được nồng độ sol 0,25 M, bảo quản sol trong tủ lạnh sẵn sàng cho phủ màng.

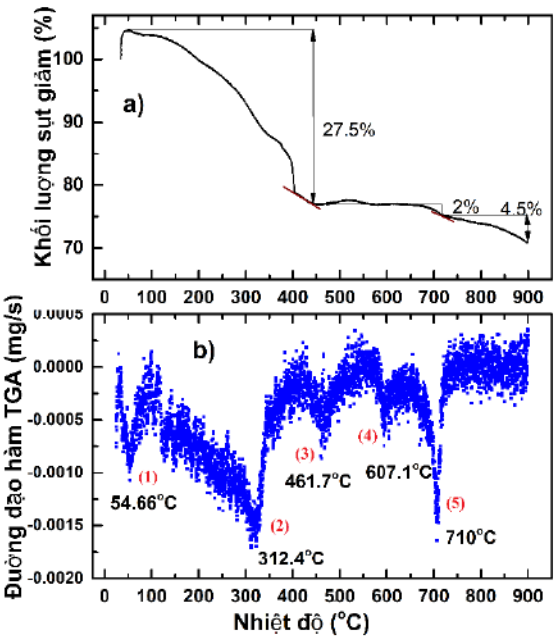
Màng mỏng BZT được quay phủ trên đế LNO bằng thiết bị Spinner 150i với tốc độ 4000 vòng/phút trong 30 giây tạo thành lớp màng ướt. Lớp màng này được xử lý nhiệt theo quy trình như sau: sấy khô ở nhiệt độ 150 ^{o}C trong vòng 5 phút để làm bay hơi nước và dung môi còn sót lại trong màng. Tiếp đến, màng được ủ sơ bộ ở 450 ^{o}C trong 10 phút. Quá trình này được lặp lại từ 6-10 lần để thu được màng có độ dày mong muốn. Cuối cùng, màng sẽ được ủ kết tinh trong lò nung (TF 55030C, Lindberg Blue M) ở nhiệt độ 550 ^{o}C, 600 ^{o}C và 650 ^{o}C/30 phút để loại bỏ hoàn toàn hợp chất hữu cơ và hình thành pha perovskite.

Cấu trúc tinh thể của màng mỏng BZT trên đế LNO được khảo sát bằng phương pháp nhiễu xạ tia X sử dụng CuK$_{\alpha}$ bước sóng 1,54 Å (XRD; D8Advance, hãng Brucker, Đức). Hình thái bề mặt màng được quan sát bằng phép đo hiển vi điện tử quét (SEM) có độ phóng đại khoảng 40-1.500.000 lần. Đặc trưng dòng rò của màng được thể hiện qua phép đo I-V theo điện trường của cấu trúc tụ điện Pt/BZT/LNO trên hệ đo Keithley SCS-4200A kết nối trạm đo 4 mũi dò SUSS MICRO TECH PM300. Giá trị điện áp tới hạn của thiết bị này là ±30 V. Các phép đo được khảo sát ở nhiệt độ phòng.

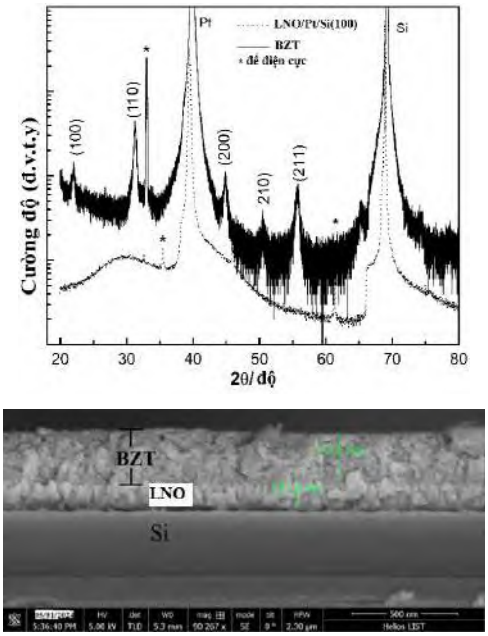
KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Để đánh giá ảnh hưởng của quy trình xử lý nhiệt cho chế tạo màng mỏng, nhóm nghiên cứu chúng tôi tiến hành khảo sát và phân tích đặc trưng nhiệt trọng trường TGA và đạo hàm của đường cong TGA của mẫu gel BZT chế tạo từ mẫu sol tương ứng cho quay phủ màng. Kết quả phân tích TGA, và đồ thị đạo hàm đường cong TGA theo nhiệt độ của các mẫu gel BZT được trình bày trên Hình 1.

Quan sát biểu đồ TGA, cho thấy rằng hệ mẫu có ba lần sụt giảm khối lượng diễn ra trong toàn bộ dải nhiệt độ quét. Lần sụt giảm đáng kể đầu tiên diễn ra trong vùng nhiệt độ khá rộng, từ nhiệt độ phòng đến ~ 400 ^{o}C với sự sụt giảm khối lượng là 27,5 % (Hình 1.1a). Quá trình sụt giảm khối lượng mạnh nhất này được cho là do sự bay hơi của nước, dung môi còn sót lại trong gel và sự cháy của các hợp chất hữu cơ. Các quá trình biến đổi vật lý và hóa học này diễn ra tuần tự dẫn đến hình thành các đỉnh nhiệt rõ nét 1 và 2 trên đường đạo hàm TGA (Hình 1b). Lần sụt giảm khối lượng thứ hai tương đối nhỏ diễn ra từ ~450 ^{o}C đến ~685 ^{o}C, tương ứng với sự giảm khối lượng không đáng kể ~2 %. Đi kèm với sự sụt giảm khối lượng này là sự xuất hiện của đỉnh nhiệt thứ 3 và 4 trên Hình 1b. Sự xuất hiện của các đỉnh nhiệt này được cho là do quá trình hình thành pha pervoskite trong vật liệu. Tiếp tục gia tăng nhiệt độ đến 900 ^{o}C sẽ gây ra thêm một đợt sụt giảm khối lượng ~ 4,5 %, tương ứng với đỉnh nhiệt thứ 5 ở 710 ^{o}C. Sự sụt giảm khối lượng ở vùng nhiệt độ khá cao này có thể là do sự bay hơi không mong muốn của các nguyên tố kim loại kiềm thổ trong vật liệu.



Hình 1: Đường cong TGA (a) và (b) đường đạo hàm TGA của gel BZT



Hình 2: Giản đồ nhiễu xạ XRD và ảnh SEM mặt cắt của màng BZT ủ kết tinh ở 650 ^{o}C

Giản đồ nhiễu xạ XRD phân tích cấu trúc tinh thể của màng BZT và ảnh SEM mặt cắt lớp màng được minh họa trên Hình 2. Kết quả khảo sát thu được cho thấy màng BZT kết tinh ở 650 ^{o}C trong 30 phút

cho cấu trúc pervoskite đơn pha với các các cực đại của pha $Ba(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O_3$ tại các vị trí góc 2θ = 21,94°; 31,36°; 44,80° và 55,97° phù hợp với các giá trị khi so sánh với thẻ chuẩn JCPDS.

Hình ảnh SEM cắt lớp cho thấy vi cấu trúc màng BZT gồm các hạt dạng hình tròn và kích thước khá nhỏ. Màng BZT 7 lớp quay phủ trên điện cực Pt cho bề dày màng xấp xỉ 230,1 nm, tương đương với mỗi lớp màng quay phủ dày xấp xỉ khoảng 32-33 nm.

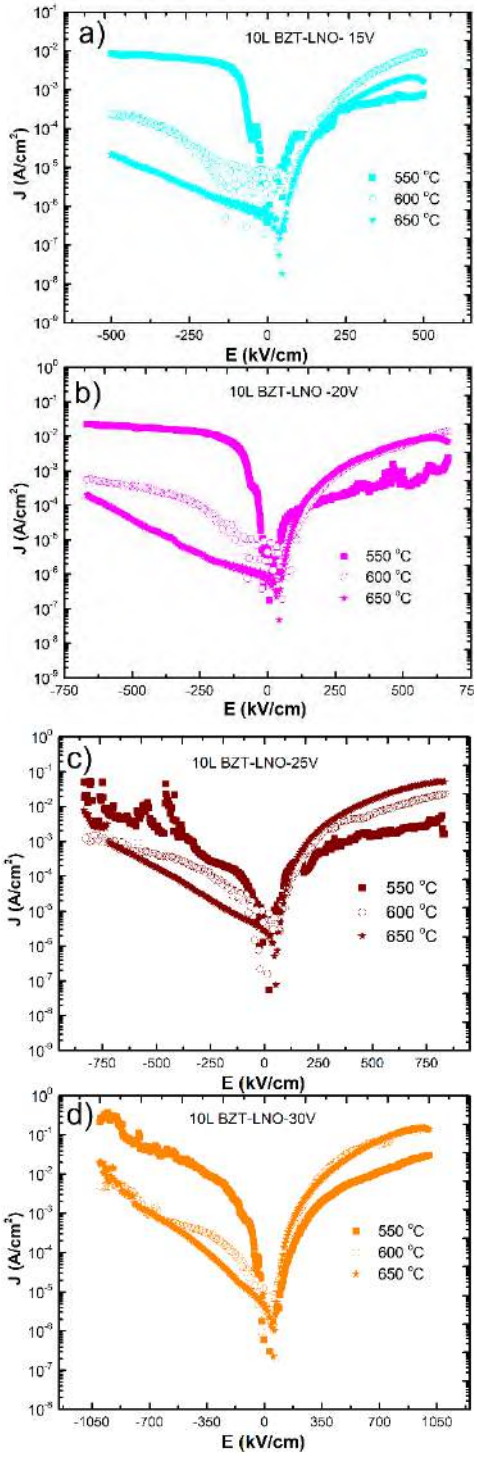
Cấu trúc tinh thể của màng ảnh hưởng mạnh đến tính chất điện của chúng. Như quan sát trên đồ thị TGA chúng tôi thấy rằng dải nhiệt độ kết tinh cho màng BZT khá rộng, từ ~500 °C đến ~700 °C. Do vậy, trong phần này chúng tôi khảo sát dòng rò của cấu trúc tụ Pt/BZT/LNO ủ kết tinh ở nhiệt độ 550 °C, 600 °C và 650 °C. Hình 3 biểu diễn sự phụ thuộc của dòng rò vào điện trường (J-E) của màng BZT/LNO kết tinh ở 3 nhiệt độ trên theo dải điện áp khác nhau.

Về tổng quan ta thấy mật độ dòng rò ở nhánh E+ có phần cao hơn một chút so với nhánh E- điều này có thể lý giải do sự khác biệt về chất lượng của điện cực trên (Pt- chế tạo bằng kỹ thuật phún xạ) và điện cực dưới (LNO- chế tạo bằng lắng đọng xung laser). Mật độ dòng rò của màng BZT/LNO kết tinh ở 650 °C luôn nhỏ nhất ở cả hai nhánh điện trường, trừ nhánh dương ở điện trường E > 350 kV/cm. Kết quả khảo sát dòng rò ở 3 loại điện trường 50, 100 và 250 kV/cm cho ba mẫu được tổng hợp trong Bảng 1.

Bảng 1: Giá trị mật độ dòng rò (A/cm^2) của màng BZT lấy tại 3 điểm điện trường cho 3 nhiệt độ ủ khác nhau (diện tích ô điện cực 100×100 μm^2, điện áp ±20 V)

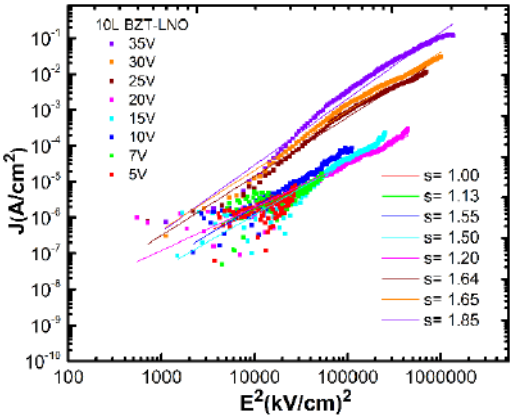
Nhiệt độ (°C) / Điện trường (kV/cm)	550	600	650
50	$2{,}81\times10^{-5}$	$3{,}84\times10^{-6}$	$9{,}53\times10^{-7}$
100	$1{,}47\times10^{-4}$	$7{,}30\times10^{-6}$	$2{,}29\times10^{-6}$
250	$1{,}92\times10^{-4}$	$3{,}46\times10^{-4}$	$1{,}16\times10^{-4}$

Ngoài ra, Hình 3 cho thấy mật độ dòng rò tăng phi tuyến tính theo điện trường ngoài. Kết quả này thể hiện rằng tồn tại các cơ chế dẫn điện khác nhau trong màng. Để tìm hiểu kỹ hơn cơ chế dẫn điện trong màng, mật độ dòng rò log(J) được biểu diễn theo điện trường E, $\sqrt{E}$, E^2 và 1/E. Kết quả thu được cho thấy, dòng rò J tỉ lệ tuyến tính với E^2 (Hình 4).



Hình 3: Mật độ dòng rò J phụ thuộc vào điện trường E của màng BZT ủ kết tinh ở nhiệt độ khác nhau

Giá trị khớp hàm s theo dải điện áp khác nhau cho thấy chúng dao động quanh giá trị 1-2. Điều này cho thấy cơ chế dẫn điện trong màng BZT bị chi phối bởi các điện tích không gian SCLC.



Hình 4: Cơ chế điện tích không gian (SCLC) của màng BZT

Bên cạnh dòng rò của màng BZT được cải thiện đáng kể khi ủ ở 650 ^{o}C, chúng tôi quan sát thấy dải điện trường hoạt động của màng cũng được mở rộng đáng kể. Cụ thể, dải điện áp màng có thể chịu được lên đến hơn 35 V tương đương E ~ 1200 kV/cm mà chưa bị đánh thủng. Đây là một tín hiệu tốt, vì đối với vật liệu điện môi/sắt điện ứng dụng trong tích trữ năng lượng đòi hỏi vùng làm việc khá lớn, nghĩa là điện trường đánh thủng ($E_{breakdown}$) phải lớn.

KẾT LUẬN

Màng mỏng $Ba(Zr_{0,2}Ti_{0,8})O_3$ đã được chế tạo thành công trên điện cực LNO bằng kỹ thuật đơn giản, hiệu quả sol-gel. Màng được ủ thiêu kết ở 550 ^{o}C, 600 ^{o}C và 650 ^{o}C. Pha pervoskite hình thành ở dải nhiệt độ khá rộng từ ~500 ^{o}C đến 700 ^{o}C. Tuy nhiên thiêu kết màng ở 650 ^{o}C cho độ kết tinh tốt, cấu trúc đơn pha. Qua đó, dòng rò giảm (~3 lần) và dải điện trường hoạt động tăng. Cơ chế dẫn điện chi phối toàn bộ dải điện trường quét trong màng BZT tuân theo quy luật điện tích không gian SCLC tồn tại trong màng. Việc cải thiện điện trường làm việc trong các màng BZT ủ kết tinh ở 650 ^{o}C mở ra khả năng ứng dụng của màng trong tụ tích trữ năng lượng.

Lời cảm ơn: Công trình này được thực hiện với sự hỗ trợ về tài chính của đề tài mã số B2023-BKA-20, Bộ Giáo dục & Đào tạo.

Tài liệu tham khảo

1. M. Zhou, R. Liang, Z. Zhou, X. Dong, J. Mater. Chem. C, 6, 8528-8537 (2018).
2. H. Palneedi, M. Peddigari, G. Hwang, D. Jeong, Adv. Funct. Mater., 28, 1803665 (2018).
3. H. Zubairi, Z. Lu, Y. Zhu, M. Reaney, G. Wang, Chem. Soc. Rev., 53, 10761-10790 (2024).
4. L. Gao, Z. Guan, S. Huang, K. Liang, H. Chen, J. Zhang, J. Mater. Sci. Mater. Electron., 30, 12821-12839 (2019).
5. P.L. Relaxor, F.A. Review, F. Benes, T. Gindel, M. Deluca, Materials (Basel), 13, 5742 (2020).
6. W. Wang, L. Li, T. Lu, R. Wang, N. Zhang, W. Luo, et al., J. Eur. Ceram. Soc., 39, 4168-4176 (2019).
7. P. Julphunthong, S. Chootin, T. Bongkarn, Ceram. Int., 39, S415-S419 (2013).
8. D. Hennings, A. Schnell, G. Simon, J. Am. Ceram. Soc., 65, 539-544 (1982).

VIBRATION PERFORMANCE OF AN ENCLOSURE FOR SATELLITE COMPONENTS, FABRICATED FROM A NANOPARTICLE-REINFORCED CARBON FIBER COMPOSITE

Bui Hung Thang[2], Dang Quoc Dai[3], Phan Ngoc Minh[3], To Anh Duc[1,*]

[1]Vietnam National Space Center, Vietnam Academy of Science and Technology,
No. 18 Hoang Quoc Viet, Nghia Do, Hanoi
[2]Institute of Materials Science, Vietnam Academy of Science and Technology,
No. 18 Hoang Quoc Viet, Nghia Do, Hanoi
[3]Graduate University of Science and Technology, Vietnam Academy of Science and Technology,
No. 18 Hoang Quoc Viet, Nghia Do, Hanoi

*Email: taduc@vnsc.org.vn

Abstract:

Satellites face numerous operational challenges, including launch-induced vibrations, thermal cycling, micrometeoroid impacts, and mechanical shocks during deployment. Developing robust protective enclosures for sensitive onboard components is therefore essential. This study presents a cubic housing fabricated from carbon fiber-reinforced polymer (CFRP) enhanced with carbon nanotubes (CNTs), which are lighter and exhibit superior mechanical performance compared to traditional metals or structural alloys commonly used in satellite enclosures. However, assembling multilayered CFRP with epoxy introduces potential weak points, such as resin-rich zones or fiber misalignments, that may lead to delamination or localized deformation under dynamic loading. To mitigate these risks, a novel multi-part mold design was employed to reduce epoxy content, ensure uniform wall thickness, and minimize structural discontinuities. Random vibration tests, applied as input conditions in accordance with spacecraft standards (STD-7000A) using an LDS V830-335 shaker, were conducted to evaluate the housing's response, which was then benchmarked against qualification criteria set by Japan Aerospace Exploration Agency (JAXA). With its low mass, enhanced structural integrity, and high damping capacity, the CNT-reinforced CFRP enclosure represents a promising lightweight solution for future Vietnamese satellite missions.

Keywords: CFRP, CNTs, Random vibration, Sinusoidal vibration, Space technology.

INTRODUCTION

Vietnam has made notable strides in satellite engineering over the past decade, demonstrated by the successful launches of PicoDragon (2013), MicroDragon (2019), and NanoDragon (2021). Developed through domestic–international collaboration, these missions established a foundation for mastering satellite design and integration. As small satellite constellations gain global prominence for their agility and cost-efficiency [1, 2], Vietnam has formulated a comprehensive plan to develop future small satellites alongside commercial platforms. This pursuit of miniaturization introduces critical engineering challenges, particularly in structural optimization, vibration resilience, and system integration. Among these, protecting sensitive onboard electronics from severe mechanical and thermal loads during launch and orbit remains a key concern [3, 4]. This study addresses that challenge by developing a lightweight protective enclosure made from CFRP enhanced with CNTs. Combining CNTs' exceptional tensile strength and energy dissipation with CFRP's high specific stiffness and fatigue resistance, the structure offers superior vibration isolation. Fabricated through a multilayer lamination process, the cubic housing was subjected to both random and sinusoidal vibration testing, and its performance was benchmarked against the stringent qualification standards set by Japan JAXA for components intended for integration into launch vehicle systems.

The results demonstrate that the CNT-reinforced CFRP enclosure satisfies the stringent qualification requirements established by JAXA. This outcome confirms the practical feasibility of integrating nanomaterials into the structural design and fabrication of satellite components. It further reinforces Vietnam's long-term strategic objective of advancing high-performance, domestically produced satellites that meet internationally recognized standards for reliability, structural integrity, and mission readiness.

EXPERIMENTAL METHODS

CNTs inherently tend to agglomerate due to strong van-der-Waals forces, especially when dispersed in high-viscosity media such as epoxy resin. Such aggregation inhibits uniform dispersion, leading to stress concentrations and diminished mechanical reinforcement. To overcome this limitation, CNTs were chemically functionalized with carboxyl (–COOH) groups via acid treatment. This functionalization enhances their dispersion by increasing electrostatic repulsion and promoting chemical affinity with the epoxy network, thereby improving interfacial bonding and load transfer.

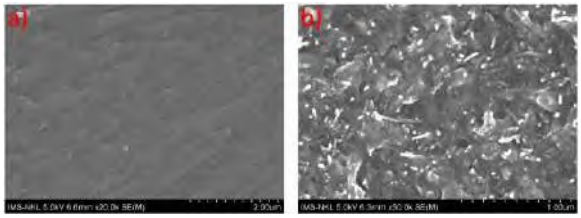


Figure 1: SEM images of the epoxy: a) before; b) after incorporation of 0.3 wt.% CNTs

Figure 1 presents SEM images of the epoxy matrix before (a) and after (b) incorporating 0.3 wt.% functionalized CNTs. The neat epoxy surface appears smooth and featureless, while the CNT-reinforced sample shows a homogeneous distribution of nanotube structures with no visible agglomerates. This uniform dispersion confirms the effectiveness of surface functionalization in mitigating clustering, ensuring nanoscale reinforcement is efficiently integrated throughout the matrix.

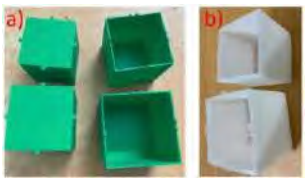


Figure 2: a) Molds used to fabricate the silicone layers; b) The resulting silicone layers.

Figure 2 illustrates the molds used for casting the inner and outer silicone layers, which serve as sacrificial components during fabrication. These layers ensure a smooth internal surface finish and facilitate ease of demolding, owing to the inherent flexibility and low adhesion of silicone. Without them, the demolding process would be difficult due to the strong adherence of the epoxy to the mold surface, which, being 3D printed, contains numerous micro voids that promote mechanical interlocking.

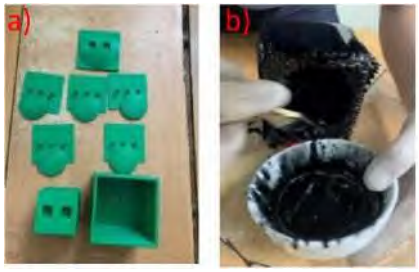


Figure 3: a) Individual components of the mold; b) Application of CNT-modified resin

Figure 3a presents the multi-part mold system, in which the outer mold components are clamped around the lay-up to maintain uniform pressure and facilitate proper resin infiltration during curing. The outer mold consists of six panels, each featuring a protruding circular cap; one of these panels is slightly distinct in shape, serving as the top cover. These circular caps are specifically designed to maximize the contact area during vacuum-assisted molding, thereby ensuring optimal pressure distribution across all surfaces. This uniform compaction helps minimize excess resin, eliminate entrapped air bubbles, and achieve consistent edge thickness throughout the housing. In Figure 3b, multiple carbon fiber patches were manually laid in successive layers, with each interface coated with epoxy resin reinforced with CNTs–COOH. This interlayer application not only serves to bond the layers and define the final geometry, but also enhances the composite's mechanical performance by improving interfacial adhesion and load transfer efficiency.

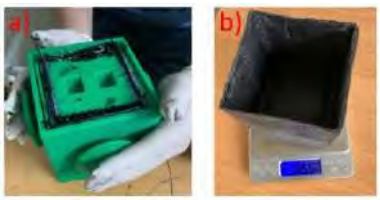


Figure 4: a) Assembly of the outer mold components; b) The completed CFRP housing

Figure 4a illustrates the assembly phase: the outer mold components are clamped around the lay-up to maintain pressure and promote resin infiltration during curing. Afterward, the top cover is sealed in place, and the entire mold is vacuum-bagged and cured in an oven at elevated temperature for 24 hours. Figure 4b reveals the completed CFRP housing post-demolding, alongside its measured weight, demonstrating the effectiveness of the lightweight design for aerospace applications. It is worth noting that the weight of this housing is approximately 65.5 grams, which is roughly two-

thirds that of an aluminum counterpart of identical dimensions.

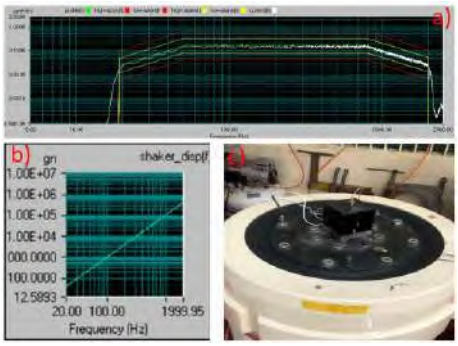


Figure 5: STD-7000 standard for: a) random vibration analysis b) modal survey; c) LDS V830-335 shaker

Figures 5a and 5b show the random vibration and modal survey input profiles applied during testing, conducted in accordance with the NASA STD-7000 standard. These input signals were generated by the LDS V830-335 electrodynamic shaker illustrated in Figure 5c. The random vibration (Figure 5a) evaluates the structural robustness of the specimen under launch-like conditions by subjecting it to broadband random excitation over a specified frequency range. The excitation spans from 20 Hz to 2,000 Hz, with an overall root mean square (RMS) acceleration level of 14.1 G. The spectral content is shaped by acceleration spectral density (ASD) values, starting at 0.026 g^2/Hz at 20 Hz, ramping up with a +6 dB/octave slope to a plateau of 0.16 g^2/Hz from 50 to 800 Hz, and descending with a –6 dB/ octave slope down to 0.026 g^2/Hz at 2,000 Hz. Figure 5b depicts the input profile of a modal survey, a low-level sine sweep test conducted to identify the natural frequencies of the test article. In this test, the excitation is applied at 0.5 g, sweeping from 5 Hz to 2000 Hz at a rate of 2 octaves per minute.

In this study, we adhere to the vibration qualification procedure outlined by JAXA experts, which ensures structural integrity under launch-like excitations. For each principal axis, the test sequence consists of three stages: (1) a pre-random modal survey to identify the structure's initial natural frequencies, (2) a random vibration test to simulate actual launch conditions, and (3) a post-random modal survey to detect any shifts in resonant behavior. The axis under test is deemed to have passed if the relative change in natural frequency between the pre- and post-test surveys remains within 5 %, indicating no significant degradation or structural damage as a result of the vibration exposure.

RESULTS AND DISCUSSION

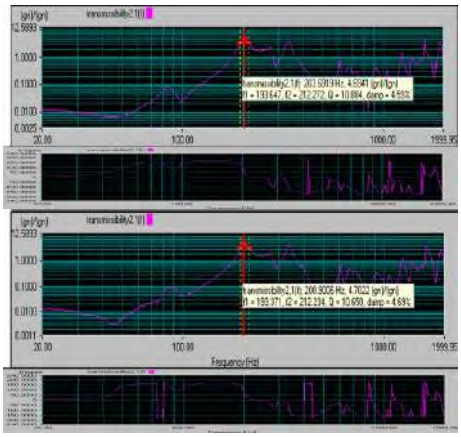


Figure 6: X-axis modal response: pre- (top) and post- (bottom) random vibration

For the X-axis qualification, the modal survey results before and after the random vibration test are shown in Figure 6. The pre-test survey identifies the first natural frequency at 203.6919 Hz with a damping ratio of 4.59 %, while the post-test survey records the peak at 200.9006 Hz, with a slightly increased damping ratio of 4.69 %. This corresponds to a frequency reduction of approximately 1.37 %**,** which is well within the 5 % acceptance threshold prescribed by JAXA's vibration test protocol. The slight shift in frequency is likely attributable to minor stress relaxation or interface settling, typical of structures subjected to broadband excitation.

The dynamic response of the test article along the Y-axis is depicted in Figure 7. Prior to the random vibration test, the dominant natural frequency is measured at 192.6837 Hz, with a damping ratio of 8.14 %. After the test, the primary peak shifts slightly to 190.3259 Hz, accompanied by a marginal increase in damping to 8.16 %. This corresponds to a frequency shift of approximately 1.22 %, which satisfies the $\leq$ 5 % criterion specified by JAXA. However, it is noteworthy that the Y-axis natural frequency is lower than that of the X-axis, despite the symmetric geometry of the five-faced cubic enclosure. This asymmetry in dynamic behavior could plausibly be attributed to structural softening induced by prior exposure to vibration in the X-axis direction, as sequential testing may introduce localized stress redistribution, joint relaxation, or micro-fracture at interfaces, especially near fixtures or corners.

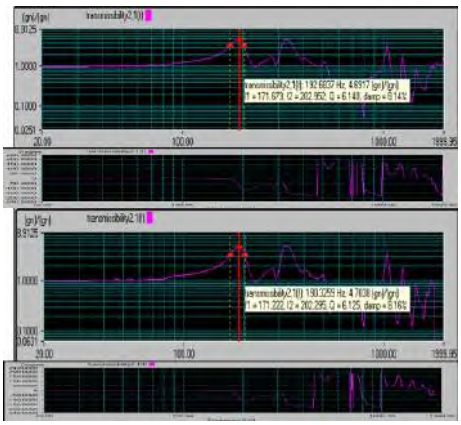


Figure 7: Y-axis modal response: pre- (top) and post- (bottom) random vibration

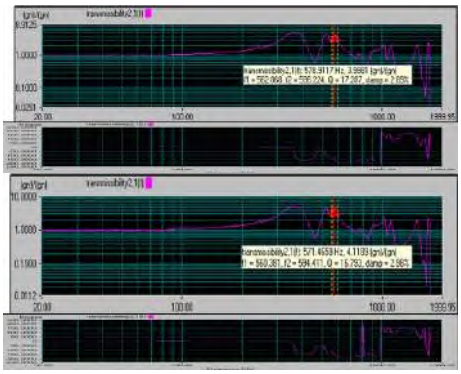


Figure 8: Z-axis modal response: pre- (top) and post- (bottom) random vibration

The Z-axis response of the test article reveals key distinctions in modal behavior compared to the X and Y directions, primarily due to the significantly greater stiffness in this orientation. This axis is normal to the structure's only fully supported face, resulting in a constrained boundary condition that resists out-of-plane deformation and naturally produces a much higher first natural frequency, measured at 370.7870 Hz. Notably, this first mode remains unchanged after exposure to random vibration, indicating that the structure retains its elastic integrity and that no measurable reduction in stiffness has occurred along this axis. This stability is consistent with the fact that the Z-axis experiences the least modal flexibility, making it less susceptible to excitation-induced damage or softening. Instead, Figure 8 captures the second natural frequency, which exhibits a minor downward shift following random excitation. The pre-test modal survey (top) records this secondary mode at 578.9117 Hz with a damping ratio of 2.89 %, while the post-test survey (bottom) identifies it at 571.4659 Hz with a slightly higher damping of 2.98 %. The resulting frequency change is approximately 1.29 %, which remains well within the JAXA-defined 5 % threshold for modal consistency.

CONCLUSIONS

All structural axes of the CNT-reinforced CFRP housing successfully met the qualification procedure defined by JAXA, with all observed shifts in natural frequency remaining below the 5 % threshold. The X-axis exhibited a 1.37 % decrease, the Y-axis a 1.22 % decrease, and the Z-axis showed no change in the first mode and only a 1.29 % reduction in its second mode. These results underscore the effectiveness of incorporating CNTs into the composite matrix: not only do they contribute to enhanced stiffness and damping, but they also enable significant mass reduction (approximately 33 % lighter than a comparable aluminum enclosure). Across all three axes, the phase responses before and after the random vibration test consistently exhibit smooth, continuous transitions through resonance, with no signs of modal bifurcation, abrupt discontinuities, or nonlinear coupling. Similarly, the damping ratios remain relatively stable in all directions, with only marginal changes well within experimental variability. Damping ratios increased slightly across all three axes: from 4.59 % to 4.69 % in the X-axis, 8.14 % to 8.16 % in the Y-axis, and 2.89 % to 2.98 % in the Z-axis (second mode). These results suggest that no significant loosening or degradation occurred, and minor frictional tightening or preload redistribution may have even improved energy dissipation. Taken together, the damping and phase trends reinforce the conclusion that the structure retains its mechanical integrity and exhibits highly consistent vibrational behavior under launch-representative loading conditions.

Acknowledgements: This work was supported by Vietnam Academy of Science and Technology under Grant Number VAST01.03/24-25.

References

1. S. Abbas, J. Astron. Space Sci., 42(1), 1-13 (2025).
2. I. Jung and D. Chung, Int. J. Aeronaut. Space Sci., 26(1), 314-326 (2025).
3. A. Jurkowski, et al., Appl. Therm. Eng., 258, 124645 (2025).
4. Y. Xu, et al., Conf. Ser., 2977(1), 012020 (2025).

MECHANICAL PROPERTY EVALUATION OF EPOXY COMPOSITES REINFORCED WITH CARBOXYL-FUNCTIONALIZED CARBON NANOTUBES

Bui Hung Thang[2], Truong Van Dang[3], To Anh Duc[1*]

[1]Vietnam National Space Center, Vietnam Academy of Science and Technology,
No. 18 Hoang Quoc Viet, Nghia Do, Ha Noi
[2]Institute of Materials Science, Vietnam Academy of Science and Technology,
No.18 Hoang Quoc Viet, Nghia Do, Ha Noi
[3]University of Engineering and Technology, Vietnam National University, Hanoi,
No. 144 Xuan Thuy, Cau Giay, Ha Noi

*Email: taduc@vnsc.org.vn

Abstract:

Carbon-fiber-reinforced polymers (CFRP) are increasingly employed in spacecraft due to their superior strength-to-weight ratio compared to traditional metals. However, the epoxy matrix, often the weakest link because of its brittleness and limited toughness, critically affects overall composite reliability. To address this limitation, this study incorporates multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) as nanoreinforcements to enhance epoxy performance. Because the resin is highly viscous and CNTs tend to agglomerate due to strong van-der-Waals forces, carboxyl (–COOH) groups were introduced to improve dispersion. This functionalization also strengthens covalent bonding with the matrix, yielding a more stable interface than hydroxyl or amine groups. Mechanical testing compared neat epoxy, composites with pristine MWCNTs, and those with carboxyl-functionalized MWCNTs (f-MWCNTs) at 0.1–0.3 wt%. Pristine CNTs tended to agglomerate, especially at higher loadings, leading to poor stress transfer and ductile failure. In contrast, 0.2 wt% f-MWCNT yielded a fracture stress of ~45 MPa and elongation at break of 92 %, nearly double that of neat epoxy. This enhancement is attributed to optimal dispersion and strong interfacial bonding at this concentration, enabling efficient load transfer without significant agglomeration. Beyond 0.2 wt%, renewed aggregation introduced stress concentrators, diminishing gains. These findings highlight the effectiveness of carboxyl-functionalization in achieving uniform CNT distribution and strong epoxy bonding, markedly improving composite mechanical performance.

Keywords: MWCNTs, Epoxy matrix, Mechanical properties, Functionalization, Nanocomposites.

INTRODUCTION

Epoxy-based polymer composites are extensively utilized in aerospace, automotive, and structural applications thanks to their low density, strong adhesion, chemical resistance, and good mechanical strength [1, 2]. However, unmodified epoxy resins are intrinsically brittle and exhibit low fracture toughness, making them susceptible to crack initiation and catastrophic failure under high-stress or impact conditions. This limitation significantly restricts their use in advanced load-bearing components, particularly in spacecraft structures that demand superior mechanical reliability.

Carbon nanotubes (CNTs) have emerged as highly promising nanofillers for epoxy matrices owing to their exceptional intrinsic properties, including tensile strengths of up to ~100 GPa, Young's modulus exceeding 1 TPa, and remarkable electrical and thermal conductivity [3]. When uniformly dispersed, CNTs can dramatically enhance the stiffness, strength, and toughness of epoxy composites. However, pristine CNTs tend to agglomerate due to strong van-der-Waals forces and interact weakly with the epoxy matrix, leading to inefficient stress transfer and suboptimal reinforcement.

Chemical functionalization has been shown to alleviate these drawbacks. In particular, carboxyl functionalization introduces reactive sites on the CNT surface, improving their dispersion in the resin and enabling covalent bonding at the CNT–epoxy interface. Compared to other functional groups, carboxyl moieties offer stable chemical linkages that enhance interfacial adhesion and energy dissipation during fracture, resulting in notable gains in tensile strength and elongation at break. This study focuses on evaluating the mechanical performance of epoxy composites reinforced with f-MWCNTs at varying loadings. We compared neat epoxy with pristine CNT composites to show how functionalization affects dispersion, bonding, and stress transfer.

These findings offer guidance for designing epoxy nanocomposites for demanding structural uses.

EXPERIMENTAL METHODS

To begin with, MWCNTs with high purity (up to 97 %) were used. These MWCNTs were synthesized via chemical vapor deposition, with iron (Fe) as the catalyst on a calcium carbonate ($CaCO_3$) substrate. Due to their low density and high surface area, MWCNTs tended to agglomerate. The surface of the MWCNTs, as shown in Figure 1a, exhibited inhomogeneous particles and layers, likely residual impurities from the synthesis process, including amorphous carbon and unremoved catalyst metal. These impurities affect the material's purity and distribution in future applications.

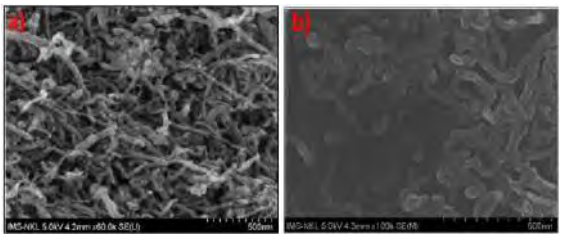


Figure 1: SEM images of MWCNTs: a) before; b) after functionalization

In order to overcome those challenges, the MWCNTs were transformed into f-MWCNTs through a rigorous oxidative treatment using a concentrated mixture of sulfuric and nitric acids. This process introduces carboxyl groups (-COOH) onto the nanotube surfaces while simultaneously eliminating residual impurities such as amorphous carbon and catalyst metals. The procedure involves controlled heating and stirring during oxidation, followed by sequential dilution and decantation to neutralize residual acids. It then continues with filtration to recover the treated nanotubes and freeze-drying to obtain a dry powder of f-MWCNTs. This surface modification not only purifies the MWCNTs but also significantly enhances dispersibility by minimizing inter-tube attractions and preventing cluttering. Figure 1b show that the surface of the f-MWCNTs became cleaner and smoother compared to the MWCNTs, indicating that the treatment effectively removed unwanted impurities. Notably, the f-MWCNTs no longer aggregated into large clusters but dispersed as individual tubes, suggesting that the surface modification significantly reduced tube-to-tube interactions.

In this study, we use YD-128 epoxy resin with a purity of 100 % supplied by Kukdo, Korea. This resin possesses an epoxy group content of 185–194 g/eq, a viscosity of 11,500–13,500 cps at 25 °C, a density of 1.17 g/cm³, and a molecular weight in the range of 368–400 g/mol. Polyethylene polyamine (PEPA) is employed as the curing agent, while acetone and ethanol are used as solvents, and concentrated nitric and sulfuric acids serve as oxidizing agents during nanotube treatment. The reinforcing filler consists of f-MWCNTs, with lengths between 5 and 15 μm and diameters of 10–30 nm. An ultrasonic bath, a magnetic stirrer with heating capability, a vacuum pump, and a freeze dryer are utilized for dispersion, mixing, solvent removal, and final sample preparation. Next, the fabrication of epoxy/CNT nanocomposites begins with these nanotubes being dispersed in acetone and subjected to ultrasonic agitation to create a uniform suspension. This suspension is then blended with epoxy resin under mechanical stirring at 80°C until the solvent fully evaporates, ensuring even distribution. Afterward, the curing agent is added and mixed thoroughly before the mixture is poured into silicone molds. A vacuum step follows to eliminate air bubbles, and the material is allowed to cure at room temperature for 24–36 hours, producing solid specimens suitable for subsequent mechanical testing.

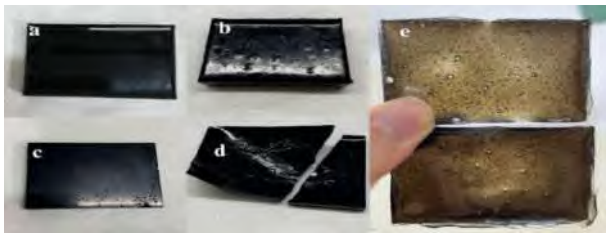


Figure 2: a) proper bubble removal; b), c) incomplete bubble removal; d) residual solvent not fully eliminated; e) non-uniform distribution.

Figure 2a shows an image of a well-dispersed composite sample with f-MWCNTs and effective treatment of air bubbles present in the sample. For samples where air bubbles are not effectively treated (Figure 2b and 2c), defects appear on the surface and inside the material, directly affecting the mechanical strength of the material. In cases where f-MWCNTs are not well-dispersed within the epoxy matrix, the material becomes brittle, prone to breakage, and clumps together into bundles, as seen in Figure 2e. Furthermore, improper solvent removal before curing also impacts the material's mechanical properties, causing incomplete chemical reactions between the hardener and epoxy. As a result, the material becomes softer and shows surface defects (Figure 2d).

The mechanical properties of epoxy and epoxy/CNT composites were evaluated using the tensile testing machine AGX™-V2. The dogbone-shaped epoxy/CNT sample was clamped at both ends, and mechanical testing was performed. The dogbone specifications are shown in Figure 3.

Figure 3: Dimensions of the dogbone-shaped specimen

RESULTS AND DISCUSSION

Figure 4 presents the tensile strength measurements of epoxy, epoxy/MWCNT, and epoxy/f-MWCNT samples at respective weight concentrations of 0.1%, 0.2 %, and 0.3 %. In Figure 4a, the incorporation of unfunctionalized MWCNTs reveals a concentration-dependent degradation of elastic stress-bearing capacity. As the weight fraction escalates from 0.1 % to 0.3 %, the initial slope of the stress–strain curve diminishes, signifying a reduction in composite stiffness. This attenuation is accompanied by an increase in ductility, with maximum strain at fracture rising with concentrations. The observed behavior stems from the propensity of unfunctionalized MWCNTs to agglomerate at higher loadings, forming clusters that act as microstructural defects within the epoxy matrix. These agglomerates disrupt stress transfer uniformity, generating localized stress concentrations that compromise the composite's strength. At 0.3 % loading, the stress–strain curve manifests irregularities and multiple stress drops, reflecting heterogeneous load distribution and defect proliferation. The enhanced ductility, however, suggests that MWCNT agglomerates may serve as crack deflectors or energy dissipation loci, permitting greater deformation prior to failure. By contrast, Figure 4b elucidates the superior mechanical performance of epoxy composites reinforced with f-MWCNTs. At 0.1 % loading, the stress–strain response closely mirrors that of unfunctionalized MWCNTs, implying that low concentrations mitigate agglomeration effects irrespective of surface treatment.

However, at 0.2 % loading, the f-MWCNT composite exhibits pronounced strain hardening, achieving a peak stress of approximately 45 MPa and a fracture strain approaching 92 %. This performance enhancement arises from improved nanotube distribution and strengthened interfacial bonding, enabled by carboxyl groups that facilitate covalent interactions with epoxy chains. These chemical linkages enhance stress transfer efficiency and delay fracture onset. At 0.3 % loading, the f-MWCNT composite demonstrates a more balanced response, with moderate gains in stiffness and ductility compared to its unfunctionalized counterpart. This suggests that functionalization mitigates the severity of cluttering, producing a more homogeneous reinforcement network. The divergent behaviors between unfunctionalized and functionalized MWCNT composites underscore the pivotal role of surface functionalization. While pristine MWCNTs exhibit performance deterioration at elevated concentrations due to clustering, f-MWCNTs at 0.2 % achieve an optimal balance between dispersion and interfacial adhesion, maximizing tensile properties. Beyond this threshold, the advantages of functionalization persist but are tempered by incipient agglomeration, resulting in a plateaued mechanical response.

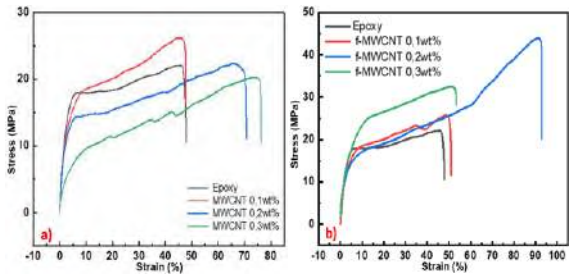


Figure 4: Stress–Strain curve of the: a) epoxy/ MWCNT sample; b) epoxy/f-MWCNT sample

Young's modulus, a measure of stiffness, is depicted in Figure 5a. For epoxy/MWCNT composites, Young's modulus shows a downward trend with increasing concentrations, often falling below that of neat epoxy due to nanotube cluttering, which introduces microstructural defects and impairs stress transfer. In contrast, epoxy/f-MWCNT composites exhibit a nuanced trend: at 0.1 % and 0.3 % loadings, the modulus is slightly higher than that of neat epoxy, reflecting improved nanotube distribution due to functionalization. However, at 0.2 % loading, a slight reduction in modulus is observed. This decrease suggests the formation of a well-dispersed, compliant nanotube network that sacrifices some stiffness to enhance ductility, as shown in Figure 4b. Figure 5b illustrates the yield strength, the stress at which plastic deformation begins. The trend closely parallels that of Young's modulus. Epoxy/MWCNT composites display reduced values with no reinforcement effect, again due to agglomeration. For epoxy/f-MWCNT

composites, the yield strength at 0.1 % and 0.3 % loadings remains similar to or slightly exceeds that of neat epoxy, whereas a slight reduction occurs at 0.2 % loading. This behavior indicates a trade-off where the composite prioritizes energy dissipation and toughness over rigidity at the optimal 0.2 % concentration.

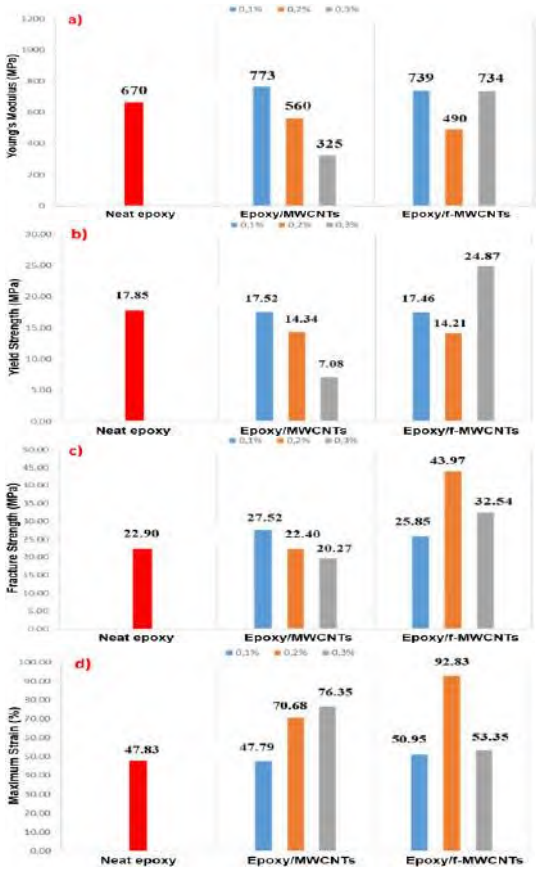


Figure 5: Comparison of: a) Young's modulus; b) yield strength; c) fracture strength; d) maximum strain

The fracture strength, shown in Figure 5c, measures the maximum stress a material can withstand before failure. Epoxy/MWCNT composites exhibit a declining mechanical response with increasing concentrations, reflecting the detrimental effects of nanotube clustering. In stark contrast, epoxy/f-MWCNT composites at 0.2 % loading demonstrate a remarkable increase, nearly doubling the fracture strength of neat epoxy (approximately 45 MPa). This enhancement stems from the carboxyl functionalization of MWCNTs, which ensures homogeneity and strong interfacial bonding with the epoxy matrix, facilitating efficient stress transfer and delaying fracture. Figure 5d highlights the maximum strain, an indicator of ductility. Neat epoxy, being brittle, exhibits low strain capacity. Epoxy/MWCNT composites show erratic and limited improvements, constrained by poor dispersion. Conversely, epoxy/f-MWCNT composites at 0.2 % loading achieve an exceptional maximum strain of approximately 92 %, far surpassing neat epoxy and other loadings. This significant ductility arises from energy dissipation mechanisms, such as nanotube pull-out or sliding, enabled by the superior integration of functionalized MWCNTs within the matrix.

CONCLUSIONS

At 0.2 wt%, the composite achieved a tensile strength of ~45 MPa and an elongation at break of ~92 %, nearly doubling the ductility of neat epoxy while maintaining comparable strength. This performance surpasses typical literature trends, where optimal reinforcement is often reported at higher CNT loadings (0.25–1.0 wt%) with far smaller strain improvements: Mucha et al. [4] observed ~45.7 MPa (+69 %) but only 2.65 % elongation at 0.25 wt% MWCNT; Smoleń et al. [5] recorded 51.3 MPa (+26.3 %) at 1.0 wt% MWCNT-NH_2 with marginal modulus gains. The markedly greater strain capacity at such a low filler content underscores the novelty of this work, highlighting the decisive role of carboxyl functionalization in promoting distribution and efficient load transfer.

Acknowledgements: This research was supported by Vietnam Academy of Science and Technology under Grant Number VAST01.03/24-25.

References

1. A. del Bosque, et al., Appl. Sci., **15**(6), 2986 (2025).
2. Z. Liu, et al., J. Phys.: Conf. Ser. (IOP Publishing), **3021**(1), 012008 (2025).
3. H. Du, et al., Polym. Compos., **46**(2), 1267-1283 (2025).
4. M. Mucha, et al., Mater., **13**(12), 2696 (2020).
5. P. Smolen, et al., Mater, **14**(12), 3325 (2021).

NGHIÊN CỨU CẤU TRÚC CỘNG HƯỞNG NGANG TRONG MỞ RỘNG VÙNG HẤP THỤ SÓNG ĐIỆN TỪ

Trần Mạnh Cường[1,*], Nguyễn Thị Thuý[1], Phạm Văn Điện[1], Kiều Quang Duy[1], Vũ Duy Chiến[1], Vũ Đình Lãm[2], Phạm Văn Hải[1]

[1]Khoa Vật lý, Trường Đại học Sư Phạm Hà Nội, Nhà C, 136 Xuân Thủy, Cầu Giấy, Hà Nội
[2]Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam,
Số 18 Hoàng Quốc Việt, Nghĩa Đô, Hà Nội

*Email: tmcuong0279@gmail.com

Tóm tắt:

Nghiên cứu này tập trung thiết kế và mô phỏng cấu trúc vật liệu biến hóa hấp thụ sóng điện từ (MMs) hoạt động trong dải 6-11 GHz. Bằng cách ghép các ô cơ sở dạng đĩa tròn và khung vuông cắt đối xứng thành mảng 2×2 và 3×3, chúng tôi khảo sát ảnh hưởng của hình học cấu trúc đến hiệu suất hấp thụ và băng thông. Kết quả cho thấy, cấu trúc 3×3 tối ưu đạt băng thông 2,04 GHz với độ hấp thụ hoàn toàn tại hai đỉnh. Đặc biệt, khi thay đổi góc tới trong khoảng nhỏ, phổ hấp thụ thay hình dạng và cường độ, chứng tỏ cấu trúc có độ phụ thuộc cao vào tham số góc tới của sóng điện từ. Phân tích phân bố trường điện và từ cho thấy cơ chế cộng hưởng hỗn hợp lan rộng và tương tác liên ô mạnh, hứa hẹn ứng dụng trong các cảm biến vi sóng và viễn thông thế hệ mới.

Từ khóa: Vật liệu biến hóa, hấp thụ sóng điện từ.

GIỚI THIỆU

Để đáp ứng sự phát triển mạnh mẽ của khoa học kỹ thuật, các vật liệu dạng mới ngày càng có vai trò quan trọng, đặc biệt là loại vật liệu nhân tạo do sự giới hạn dần tới của vật liệu tự nhiên [1-5]. Vật liệu meta, vật liệu biến hóa, hay còn có tên là metamaterials (MMs) trong tiếng Anh là loại vật liệu mới được phát triển trong vài thập kỉ gần đây. Vật liệu này mang tới những tính chất vật lí, điện từ rất đặc biệt, hầu như không thể thấy xuất hiện trong vật liệu tự nhiên như: tàng hình điện từ, hấp thu năng lượng, biến đổi phân cực sóng tới, điều chế pha của sóng điện từ, điều hướng không gian dòng sóng,… [6-10]. Lĩnh vực nghiên cứu vật liệu biến hóa hấp thụ sóng điện từ có thể chia thành hai loại: hấp thụ cộng hưởng (resonant absorber) và hấp thụ có dải rộng (broadband absorber). Hấp thụ cộng hưởng dựa trên sự tương tác giữa vật liệu với sóng điện từ bằng cách cộng hưởng tại tần số xác định. Hấp thụ dải rộng dựa trên vật liệu biến hóa có tính chất hấp thụ sóng điện từ không phụ thuộc vào tần số trên một dải tần nào đó. Chúng tôi tập trung nghiên cứu khả năng hấp thụ dải rộng của vật liệu MMs trong vùng tần số GHz.

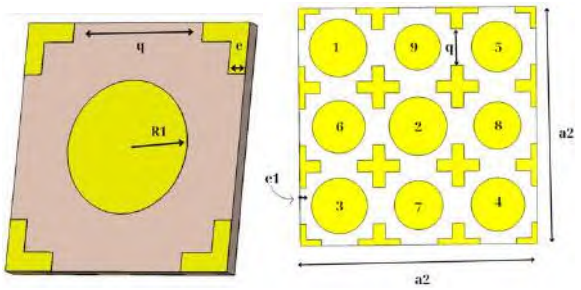
Chúng tôi tập trung nghiên cứu hoạt động của sóng điện từ trong vùng tần số 6-11 GHz. Đây là vùng hoạt động của sóng vi ba, là sóng điện từ có bước sóng dài hơn tia hồng ngoại nhưng ngắn hơn sóng radio. Các ứng dụng phổ biến nhất đều nằm trong vùng tần số từ 1-40 GHz, sóng vi ba phù hợp với tín hiệu truyền không dây như mạng LAN không dây, Bluetooth có băng thông cao hơn.

MÔ HÌNH CẤU TRÚC

Trước tiên mô hình một ô đơn vị được giới thiệu trong nghiên cứu như sau, mô hình có dạng đĩa tròn kết hợp với khung vuông được cắt đối xứng với mục tiêu kích thước cơ chế cộng hưởng điện từ trên bề mặt vật liệu. Mô hình này khá đơn giản và phù hợp với định hướng nghiên cứu đưa ra ban đầu của chúng tôi, với khả năng chế tạo hoặc thiết kế mô phỏng dễ dàng, khả thi sản xuất số lượng lớn đưa vào thực tế. Lớp dưới cùng là đế kim loại bằng đồng (Copper) hình vuông có cạnh dài a = 13 mm, độ dẫn điện $\sigma = 5{,}8 \times 10^7$ $S.m^{-1}$, độ dày t = 0,03 mm. Lớp 2: Lớp điện môi FR-4 với hằng số điện môi $\varepsilon = 4{,}3$; hệ số tán xạ tanδ = ,02, độ dày $t_m = 0{,}8$ mm. Lớp 3: Lớp kim loại phía trên làm bằng đồng (Copper) có hình đĩa tròn có bán kính R_1 kết hợp với khung vuông cắt đối xứng có bề ngang là e và độ dài phần cắt là q. Cấu trúc Hình 1(b) trên được hình thành dựa trên việc ghép ngang các ô cơ sở nhỏ lại với các cỡ 1×1, 2×2 và cuối cùng là 3×3 đáp ứng định hướng mở rộng phổ hấp thụ và sự phụ thuộc cao vào góc của sóng điện từ tới bề mặt cấu trúc.

Vùng tần số khảo sát nằm trong dải 0-13 GHz. Phổ hấp thụ của cấu trúc được tính theo cách thông dụng: $A = 1 - R - T = 1 - (S_{11})^2 - (S_{21})^2$. Trong đó, R

và T là các hệ số phản xạ và truyền qua, được lấy từ các thông số S của quá trình mô phỏng. Do cấu trúc không cho truyền quan nên hệ số hấp thụ trở thành: $A = 1 - (S_{11})^2$.

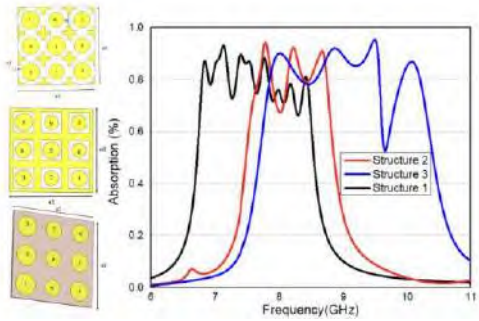


(a) *(b)*

Hình 1: Cấu trúc ô cơ sở đơn lẻ (a), ô cở sở hoàn chỉnh được ghép ngang 9 ô cơ sở thành ô cơ sở lớn hơn có cỡ 3×3 (b)

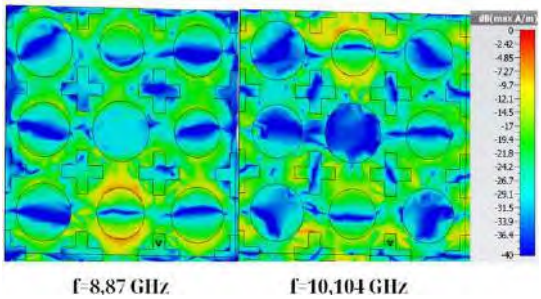
KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Chúng tôi tiến hành nghiên cứu bắt đầu từ cấu trúc với lớp kim loại chỉ gồm đĩa tròn và kết hợp với thành phần khung vuông và cuối cùng cấu trúc tối ưu chúng tôi đưa ra là cấu trúc với lớp kim loại gồm đĩa tròn và khung vuông cắt đối xứng như Hình 1(a). Ở các kích cỡ của ô cơ sở hoàn chỉnh 1×1, 2×2 hay 3×3, chúng tôi đều thực hiện khảo sát với cả 3 cấu trúc: cấu trúc 1 (lớp kim loại bề mặt chỉ bao gồm đĩa tròn), cấu trúc 2 (lớp kim loại bề mặt bao gồm đĩa tròn và khung vuông) và cấu trúc thứ 3 (lớp kim loại bao gồm đĩa tròn và khung vuông cắt đối xứng). Nhằm mục đích khảo sát rõ hơn tác dụng của tham số cấu trúc, chúng tôi tiến hành mô phỏng sự ảnh hưởng của một số tham số cơ bản như bán kính R, khoảng cắt q và bề ngang khung vuông e, là các tham số của lớp kim loại bề mặt. Kết quả thu được khi ghép ngang 9 ô đối với cả 3 cấu trúc nêu trên được thể hiện trong Hình 2.

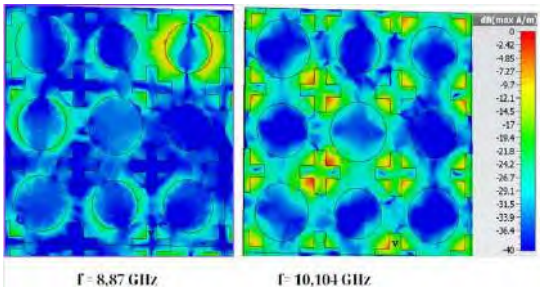


Hình 2: Phổ hấp thụ của 3 cấu trúc thu được khi ghép ngang 9 ô cơ sở đơn lẻ thành ô cơ sở lớn cỡ 3×3

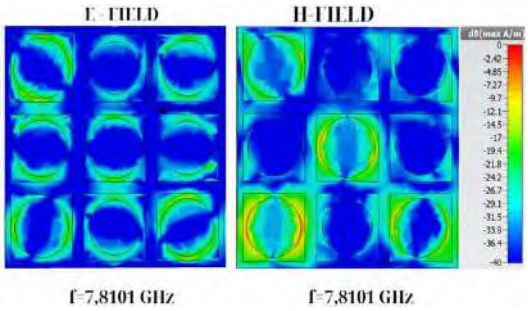
Phổ hấp thụ của 3 cấu trúc cho thấy cấu trúc 1 cho hiệu quả cộng hưởng vượt trội hơn hẳn với 2 cấu trúc còn lại, để giải thích cho kết quả này chúng tôi đã tiến hành khảo sát phân bổ điện từ trường tại các đỉnh hấp thụ cao của từng cấu trúc.



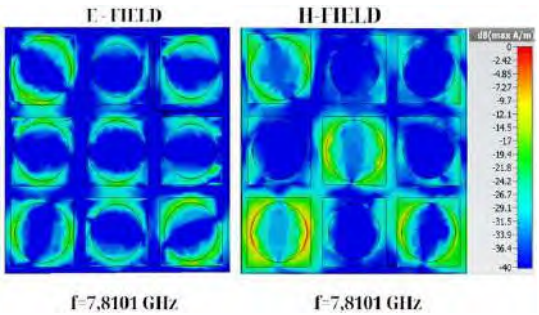
(a)



(b)



(c)

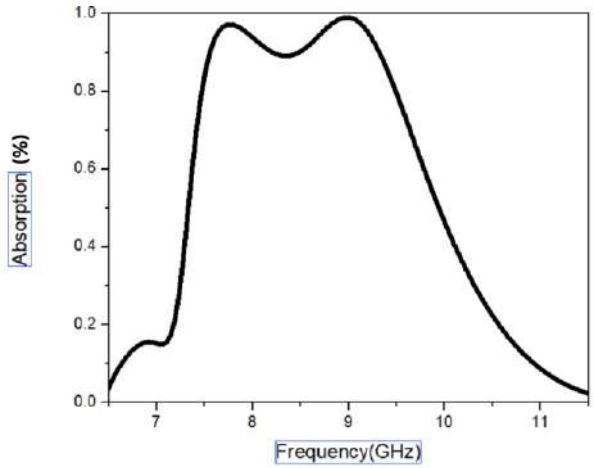


(d)

Hình 3: Phân bổ điện từ trường của cấu trúc 3 (a, b); cấu trúc 2 (c) và cấu trúc 1 (d)

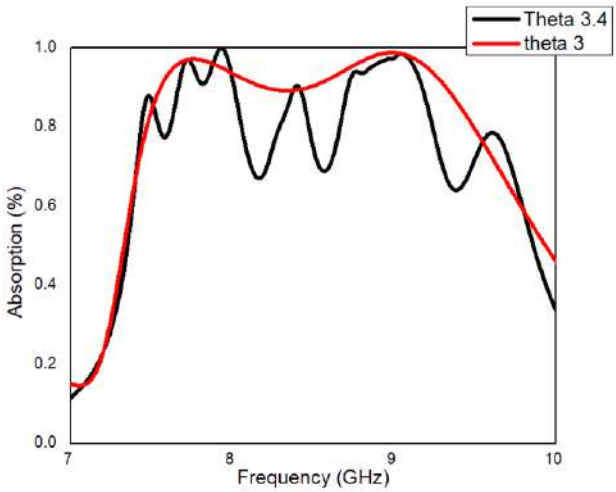
Chúng tôi đã tiến hành khảo sát cấu trúc 3 bằng cách thay đổi các tham số cấu trúc cơ bản và cho đĩa tròn đặt lệch đi nhưng vẫn nằm trong khu vực

của một ô đơn vị lẻ, thu được kết quả cho độ rộng trên 2 GHz trải dài từ vùng tần số 7,47-9,51 GHz, với hai đỉnh đạt mức hấp thụ cao: 99 % ở vùng tần số 8,9 GHz và 97 % tại vùng tần số 7,7 GHz.



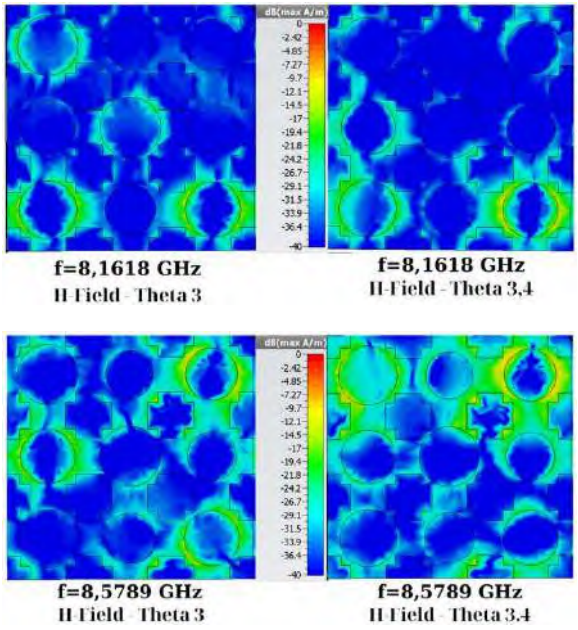
Hình 4: Phổ hấp thụ cấu trúc 3 sau khi được tối ưu

Để giải thích rõ hơn cho định hướng chính của nghiên cứu, chúng tôi đã thực hiện mô phỏng của mẫu vật liệu tại một vài giá trị theta và phi đặc biệt. Mẫu vật liệu cho phổ hấp thụ không đổi từ giá trị góc theta của sóng tới từ 0^o tới $3,4^o$. Tuy nhiên, kết quả khảo sát phân cực sóng tới ở Hình 5 cho thấy từ $3,4^o$ phổ hấp thụ của mẫu vật liệu đã có sự thay đổi đáng kể, chứng tỏ mẫu vật liệu phụ thuộc cao vào góc tới của sóng điện từ.

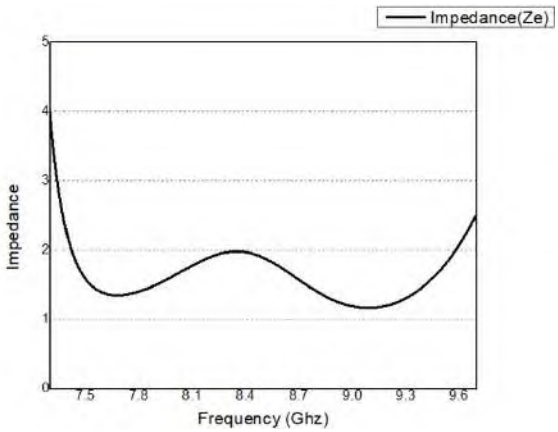


Hình 5: Kết quả phổ hấp thụ của mẫu vật liệu ở hai góc θ = 3^o và θ = $3,4^o$

Mô phỏng phân bố điện từ trường cho thấy rằng, sự bất đối xứng này có thể làm thay đổi đáng kể hiệu suất hấp thụ và phân cực so với khi sử dụng cấu trúc đối xứng hoàn toàn. Tại θ = 3°, các vùng H mạnh thường tập trung ở trung tâm các đĩa hoặc ở các mép phụ trợ, nhưng ở θ = 3,4° chúng dịch chuyển sang các vị trí khác, cụ thể là các vị trí lân cận giữa các đĩa cộng hưởng liền kề ví dụ như tại hàng trên cùng ở tần số 8,5789 GHz, làm thay đổi cơ chế cộng hưởng của toàn bộ cấu trúc.



Hình 6: Phân bố từ trường của mẫu vật liệu ở hai tần số f = 8,5789 GHz và f = 8,1618 GHz với góc tới θ = 3^o và θ = $3,4^o$



Hình 7: Kết quả lí thuyết trở kháng của mẫu vật liệu đã được tối ưu

Trong nghiên cứu này, để làm rõ cơ chế hấp thụ sóng điện từ và xác định mức phối hợp trở kháng giữa vật liệu và môi trường, chúng tôi tiến hành phân tích trở kháng tương đương Ze của cấu trúc dựa trên các tham số tán xạ thu được từ mô phỏng bằng phần mềm CST. Trở kháng tương đương được tính theo biểu thức:

$$Z_e = Z_0 \sqrt{\frac{(1+S_{11})^2 - S_{21}^2}{(1-S_{11})^2 - S_{21}^2}}$$

trong đó: S_{11} và S_{21} là hệ số phản xạ và truyền qua được xuất từ kết quả mô phỏng CST theo miền tần số khảo sát.

Kết quả thu được từ tính toán được thể hiện ở Hình 7 cho thấy giá trị trở kháng chuẩn hóa Ze dao động xung quanh giá trị 1 trong hầu hết các vùng tần số mà vật liệu hấp thụ hiệu quả. Điều này chứng tỏ rằng mẫu vật liệu có khả năng phối hợp trở kháng (impedance matching) tốt với môi trường truyền sóng.

KẾT LUẬN

Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã thiết kế và khảo sát vật liệu biến hóa hấp thụ sóng điện từ hoạt động trong dải tần số 7-10 GHz, tập trung vào việc cải thiện hiệu suất hấp thụ và tăng độ phụ thuộc vào góc tới. Các khảo sát phân bố điện từ trường (E-field và H-field) ở các góc tới khác nhau cho thấy rằng dù sự thay đổi về góc tới chỉ rất nhỏ, sự phân bố trường điện từ vẫn có sự biến đổi đáng kể. Những kết quả này chứng tỏ cấu trúc có độ phụ thuộc góc cao có thể ứng dụng trong cảm biến góc và anten thế hệ mới. Kết quả thu được từ mô phỏng không chỉ cải thiện hiệu suất hấp thụ mà còn giảm chi phí sản xuất do sử dụng vật liệu phổ biến như FR-4 và đồng, mở ra cơ hội ứng dụng trong các hệ thống cảm biến sóng điện từ cho các ứng dụng trong mạng 4G-5G và các hệ thống viễn thông hiện đại.

Lời cảm ơn: Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển khoa học và công nghệ Quốc gia (NAFOSTED) trong đề tài mã số 103.99-2017.26.

Tài liệu tham khảo

1. D. R. Smith, J. B. Pendry, and M. C. Wiltshire, Metamaterials and negative refractive index, Science **305**, 788 (2004).
2. P. Yu, L. V. Besteiro, Y. Huang, J. Wu, L. Fu, H. H. Tan, C. Jagadish, G. P. Wiederrecht, A. O. Govorov, and Z. Wang, Broadband metamaterial absorbers, Advanced Optical Materials **7**, 1800995 (2019).
3. D. Schurig, J. J. Mock, . B. Justice, S. A. Cummer, J. B. Pendry, A. F. Starr, and D. R. Smith, Metamaterial electromagnetic cloak at microwave frequencies, Science **314**, 977 (2006).
4. J. B. Pendry, A. Holden, W. Stewart, and I. Youngs, Extremely low frequency plasmons in metallic mesostructures, Physical Review Letters **76**, 4773 (1996).
5. J. B. Pendry, A. J. Holden, D. J. Robbins, and W. Stewart, Magnetism from conductors and enhanced nonlinear phenomena, IEEE transactions on microwave theory and techniques **47**, 2075 (1999).
6. Z. Luo, S. Ji, J. Zhao, H. Wu, and H. Dai, A multibandmetamaterial absorber for ghz and thz simultaneously, Results in Physics **30**, 104893 (2021).
7. F. Costa, S. Genovesi, A. Monorchio, and G. Manara, Low-cost metamaterial absorbers for sub-ghz wireless systems, IEEE Antennas and Wireless Propagation Letters **13**, 27 (2013).
8. F. Dincer, M. Karaaslan, and C. Sabah, Design and analysisof perfect metamaterial absorber in ghz and thz frequencies, Journal of Electromagnetic Waves and Applications **29**, 2492 (2015).
9. Y. I. Abdulkarim, A. Mohanty, O. P. Acharya, B. Appasani, M. S. Khan, S. Mohapatra, F. F. Muhammadsharif, and J. Dong, A review on metamaterial absorbers: Microwave to optical, Frontiers in Physics **10**, 893791 (2022).
10. G. Dolling, M. Wegener, C. M. Soukoulis, and S. Linden, Negative-index metamaterial at 780 nm wavelength, Optics Letters **32**, 53 (2007).

KHẢO SÁT ĐẶC TÍNH TỪ CỨNG CỦA CÁC HỢP KIM ENTROPY CAO $AlNiTiCuCo_{35,6-x}Fe_{28,8+x}$

Nguyễn Xuân Trường[1,2,*], Vương Khả Anh[1,2,3], Vương Thị Kim Oanh[1], Nguyễn Văn Đóa[4], Trần Bảo Trung[1], Nguyễn Văn Toàn[1], Nguyễn Văn Vượng[1]

[1]Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công Nghệ Việt Nam, Số 18 Hoàng Quốc Việt, Nghĩa Đô, Hà Nội
[2]Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam,
Số 18 Hoàng Quốc Việt, Nghĩa Đô, Hà Nội
[3]Trường Đại học Thủ đô Hà Nội, Số 98 Dương Quảng Hàm, Nghĩa Đô, Hà Nội
[4]Trường chuyên Bắc Giang, Hoàng Văn Thụ, Bắc Giang, Bắc Ninh

[*]Email: truongnx@ims.vast.vn

Tóm tắt:

Hợp kim entropy cao (HEA), với nhiều nguyên tố trong hợp kim sở hữu những đặc tính độc đáo nhờ cấu hình entropy cao và biến dạng mạng tinh thể lớn. Trong nghiên cứu này, nhóm tác giả tập trung tìm hiểu vi cấu trúc và tính chất từ cứng của các hợp kim $Al_{14,1}Ni_{11,8}Ti_{7,2}Cu_{2,5}Co_{35,6-x}Fe_{28,8+x}$ ($AlNiTiCuCo_{35,6-x}Fe_{28,8+x}$, x = 0 - 4). Các hợp kim HEA được chế tạo bằng cách nấu chảy hồ quang và đúc trong chân không trên thiết bị CY-208. Các mẫu hợp kim đúc được ủ nhiệt trong khoảng nhiệt độ 600 - 800 ^oC để nâng cao tính chất từ cứng. Các kết quả về vi cấu trúc và đặc tính từ cứng của các hợp kim HEA $AlNiTiCuCo_{35,6-x}Fe_{28,8+x}$ khi thay đổi tỷ lệ của Fe và Co được trình bày chi tiết trong nghiên cứu này.

Từ khóa: Hợp kim entropy cao, tính chất từ cứng, hợp kim đúc, Fe-Co; Al-Ni.

GIỚI THIỆU

Do vai trò quan trọng trong các ứng dụng, vật liệu từ với phẩm chất từ tính cao, độ bền nhiệt, cơ tính tốt luôn là mục tiêu nghiên cứu phát triển. Hợp kim entropy cao (HEA) là vật liệu đa nguyên bao gồm 05 nguyên tố trở lên, có tỷ lệ % nguyên tử bằng hoặc gần bằng nhau [1]. Đặc điểm entropy cao cho phép HEA có khả năng thay đổi cấu trúc tinh thể, thay đổi các đặc trưng lý hóa. Vì vậy, chúng luôn là đối tượng của các nghiên cứu tìm kiếm những vật liệu mới [2]. Trong các HEA thì hợp kim trên cơ sở AlNiCoFe pha tạp thêm thành phần thứ 5 (ANCF-HEA) được quan tâm nhiều nhất do chúng có những phẩm chất cơ, điện và từ cần thiết cho những ứng dụng tiềm năng [3-5].

Cấu trúc vi mô của HEAs dựa trên AlNiCoFe bị tác động bởi các tham số công nghệ như nhiệt độ tạo trạng thái nóng chảy các cấu tử của hợp kim, tốc độ nguội để đóng rắn hợp kim, nhiệt độ và thời gian ủ để ổn định thành phần pha của hợp kim và còn chịu ảnh hưởng mạnh mẽ của quá trình tạo mầm (PS) và phân rã Spinodal (SD). Cuối cùng, cấu trúc vi mô thu nhận được ảnh hưởng mạnh đến tính chất từ của hợp kim do thay đổi cấu trúc miền, tương tác trao đổi, dị hướng từ tinh thể và các tính chất cơ lý hóa khác [3-7].

Vật liệu ANCF-HEA với tính năng cơ học và phẩm chất từ tính tốt đang được quan tâm nghiên cứu [3-6, 8-11]. Chúng đóng vai trò quan trọng trong sự phát triển năng lượng bền vững để bảo vệ môi trường sống. Chức năng của hầu hết các thiết bị như xe ô tô điện, ô tô hybrid và các máy phát điện chuyển đổi cơ năng thành điện năng (như các turbine gió) phụ thuộc mạnh vào phẩm chất của nam châm vĩnh cửu, yêu cầu nam châm có phẩm chất tốt và có khả năng hoạt động ổn định tại vùng nhiệt độ cao > 100 ^oC. Để ổn định thị trường nam châm đất hiếm trước tác động của việc tăng giá mạnh của các nguyên tố đất hiếm nặng [12], các nhà khoa học trên thế giới đã và đang nỗ lực tìm kiếm vật liệu từ cứng mới, cũng như làm mới hệ vật liệu từ cứng cổ điển Alnico [13-17] nhằm bổ sung thị trường của các nam châm đã đạt doanh thu khoảng 20 tỷ USD vào năm 2020 [17] và dự đoán tăng lên 39,71 tỷ USD năm 2030 [18].

Trong nghiên cứu này, nhóm tác giả khảo sát tỷ lệ Fe/Co và nhiệt độ ủ lên vi cấu trúc, phẩm chất từ và độ cứng của hợp kim đúc ANCF-HEA.

THỰC NGHIỆM

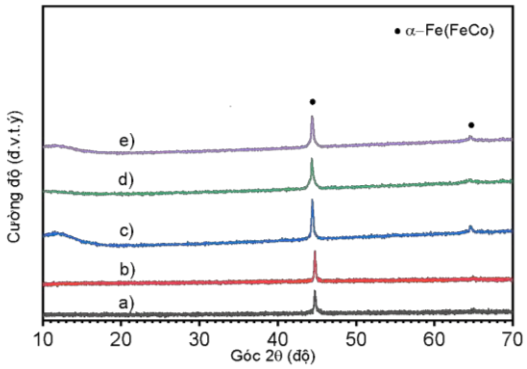
Hợp kim $Al_{14,1}Ni_{11,8}Ti_{7,2}Cu_{2,5}Co_{35,6-x}Fe_{28,8+x}$ được chế tạo bằng phương pháp nóng chảy hồ quang với độ sạch của các kim loại đạt trên 99,5 % (x = 0, 1, 2, 3, 4 tương ứng ký kiệu là mẫu S1, S2, S3, S4 và S5). Hợp kim được nấu lặp lại trong lò hồ quang với khí Ar bảo vệ (P = 0,08 MPa) 5 lần để đảm bảo độ đồng nhất cao. Sau đó, tiến hành nấu chảy lỏng

hợp kim và thực hiện hút chân không khuôn đúc để đúc tạo viên hợp kim. Trong quá trình nấu, tia hồ quang được điều chỉnh cường độ phù hợp sao cho kim loại bay hơi là nhỏ nhất, thỏi hợp kim đúc được cân lại và xác định rằng khối lượng giảm dưới 3 % trọng lượng so với tổng khối lượng các kim loại cân trước khi nấu.

Ủ nhiệt để nâng cao phẩm chất từ được tiến hành trong điều kiện chân không cao với nhiệt độ ủ từ 600 - 800 ^{o}C. Hợp kim trước và sau ủ được nghiền nhỏ và xác định thành phần pha dùng phương pháp nhiễu xạ tia X chụp kiểu mẫu bột (PXRD) trên máy nhiễu xạ tia X D8 Advance Brucker. Phẩm chất từ của bột hợp kim được xác định trên hệ từ kế từ mẫu rung (VSM). Các tính chất cơ học được nghiên cứu như độ cứng Vickers, HV10 (Mitutiyo AVK-C0).

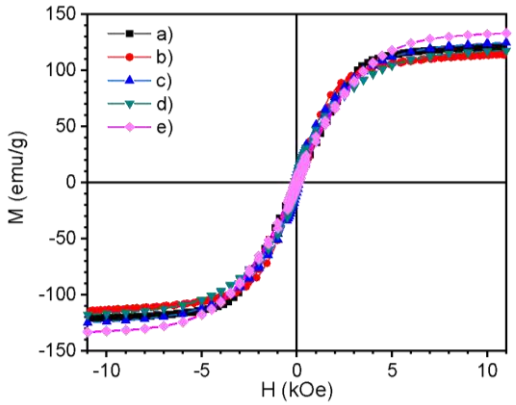
KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Giản đồ nhiễu xạ tia X của 05 mẫu hợp kim ANCF-HEA đúc chưa xử lý nhiệt trên Hình 1 cho thấy các đỉnh nhiễu xạ tại góc 2θ = 44,67^{o} và 65,02^{o} thuộc về pha α-Fe(FeCo) có cấu trúc lập phương tâm khối. Mẫu hợp kim S3 có x = 3 (Hình 1c) xuất hiện đỉnh nhiễu xạ thứ 2 (2θ = 65,02^{o}) có cường độ lớn nhất.



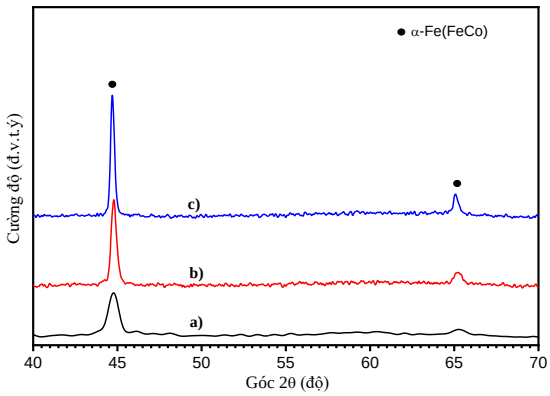
Hình 1: Giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu hợp kim ANCF-HEA chưa xử lý nhiệt: a) S1; b) S2; c) S3; d) S4; e) S5

Phẩm chất từ tính của các mẫu hợp kim ANCF-HEA đúc chưa xử lý nhiệt được kiểm chứng bằng phép đo vòng từ trễ tại nhiệt độ phòng trình bày trên Hình 2. Từ độ bão hòa của các mẫu hợp kim nằm trong khoảng từ 114 - 132 emu/g; lực kháng từ có giá trị trong khoảng 7 - 121 Oe. Mẫu S1 có nồng độ Co cao nhất đạt lực kháng từ thấp nhất là 7 Oe và có từ độ bão hòa trung bình 120 emu/g. Đối với mẫu có nồng độ Co thấp nhất (mẫu S5) giá trị từ độ bão hòa đạt cao nhất là 132 emu/g, còn lực kháng từ đạt được ở mức trung bình 100 Oe. Như vậy, xu hướng giảm nồng độ Co sẽ tăng được từ độ bão hòa trong mẫu hợp kim, điều này có thể được giải thích là do khả năng hình thành hợp kim FeCo có từ độ bão hòa cao hơn Fe(Co) trong các mẫu có tỷ lệ Fe/Co lớn.



Hình 2: Đường M(H) của các mẫu hợp kim ANCF-HEA đúc chưa xử lý nhiệt: a) S1; b) S2; c) S3; d) S4; e) S5

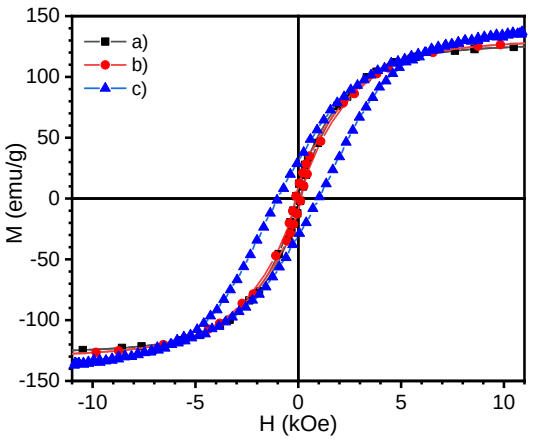
Mẫu hợp kim đúc S3 đạt từ độ bão hòa và lực kháng từ lần lượt là 125 emu/g và 121 Oe. Mẫu này được tiến hành xử lý nhiệt trong điều kiện chân không cao để tránh oxy hóa tại 600 ^{o}C, 700 ^{o}C và 800 ^{o}C trong 24 giờ. Hình 3 trình bày giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu hợp kim S3, các đỉnh phổ nhiễu xạ xuất hiện với cường độ lớn dần khi tăng nhiệt độ ủ. Trên giản đồ Hình 3, ngoài 2 đỉnh nhiễu xạ của α-Fe(FeCo) không quan sát thấy đỉnh nhiễu xạ của các oxit của kim loại Fe(Co), chứng tỏ rằng các mẫu được ủ nhiệt trong điều kiện môi trường chân không tối ưu.



Hình 3: Giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu hợp kim đúc S3 xử lý nhiệt tại: a) 600 ^{o}C, b) 700 ^{o}C, c) 800 ^{o}C

Quan sát Hình 3 nhận thấy rằng, tăng nhiệt độ ủ thì độ rộng của vạch nhiễu xạ giảm, tương ứng với sự

tăng kích thước hạt. Mặt khác, đỉnh nhiễu xạ tại 2θ = 65,02° chỉ xuất hiện rõ khi nhiệt độ ủ ≥ 700 °C. Hình 4 trình bày các đường M(H) của mẫu hợp kim đúc S3 ủ nhiệt tại 600 °C, 700 °C và 800 °C trong 24 giờ.



Hình 4: Đường M(H) của mẫu hợp kim đúc S3 đã xử lý nhiệt: a) 600 °C; b) 700 °C; c) 800 °C

Giá trị từ độ bão hòa và lực kháng từ đạt được sau xử lý nhiệt tại 600 °C, 700 °C và 800 °C tương ứng đạt 125 emu/g, 128 emu/g và 135 emu/g; và 125 Oe, 139 Oe và 1002 Oe. Tại nhiệt độ 800 °C sự phân rã spinodal có thể đã xảy ra làm tăng khả năng hình thành pha α-Fe(FeCo) với sự bất đối xứng hình học của hạt, hình thành hạt dạng thanh. Do đó, lực kháng từ đạt được của mẫu S3 tại 800 °C là tương đối cao, đạt hơn 1 kOe. Các mẫu hợp kim đúc khác cũng được tiến hành ủ nhiệt tại 800 °C để có thể nâng cao phẩm chất từ cứng của chúng. Bảng 1 tổng kết phẩm chất từ cứng, cũng như độ cứng của các mẫu hợp kim đúc đã chế tạo.

Kết quả tổng hợp trong Bảng 1 cho thấy mẫu có tỷ phần Fe/Co tăng dần sẽ có từ độ bão hòa tăng dần, trái lại độ cứng lại giảm. Mẫu hợp kim S3 có hợp phần $Al_{14,1}Ni_{11,8}Ti_{7,2}Cu_{2,5}Co_{33,6}Fe_{30,8}$ đạt giá trị của từ độ bão hòa và độ cứng ở mức trung bình và có giá trị lực kháng từ lớn nhất trong số các mẫu hợp kim đã chế tạo.

Bảng 1: Phẩm chất từ và độ cứng của các mẫu hợp kim đúc sau ủ nhiệt tại 800 °C

Tên mẫu	Phẩm chất từ		Độ cứng (HV10)
	M_s (emu/g)	H_c (Oe)	
S1	130	580	630
S2	131	715	612
S3	135	1002	575
S4	142	876	530
S5	150	739	518

KẾT LUẬN

Đã chế tạo thành công hợp kim đúc ANCF-HEA trên hệ nấu hồ quang CY-208. Tiến hành xử lý nhiệt, phân tích thành phần pha, xác định tính chất từ và độ cứng Vicker đối với các mẫu hợp kim đã chế tạo. Các hợp kim đúc chưa qua xử lý nhiệt đã chứa pha α-Fe(FeCo) trong hợp kim khá lớn, từ độ bão hòa đạt trong khoảng 114 - 132 emu/g. Xử lý nhiệt tại 800 °C giúp hình thành các thanh α-Fe(FeCo), nâng cao được giá trị lực kháng từ và từ độ bão hòa của các mẫu hợp kim lên trên 580 Oe và 130 emu/g. Hợp kim đúc $Al_{14,1}Ni_{11,8}Ti_{7,2}Cu_{2,5}Co_{33,6}Fe_{30,8}$ đạt lực kháng từ lớn nhất 1002 Oe và có từ độ bão hòa, độ cứng đạt tương đối cao tương ứng là 135 emu/g và 575 HV10.

Lời cảm ơn: Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển khoa học và công nghệ Quốc gia (NAFOSTED) trong đề tài mã số 103.02-2023.85.

Tài liệu tham khảo

1. M.-H. Tsai, J.-W. Yeh, Materials Research Letters 2, 107 (2014).
2. Z. Li, K.G. Pradeep, Y. Deng, D. Raabe, C.C. Tasan, Nature 534, 227 (2016).
3. J. Duan, M. Wang, R. Huang, J. Miao, Y. Lu, T. Wang, T. Li, Science China Materials 66, 772 (2023).
4. V.S. Hariharan, A. Karati, T. Parida, R. John, D.A. Babu, B.S. Murty, Journal of Materials Science 55, 17204 (2020).
5. R. Kulkarni, B.S. Murty, V. Srinivas, Journal of Alloys and Compounds 746, 194 (2018).
6. S.-M. Na, P.K. Lambert, N.J. Jones, AIP Advances 11, 015210 (2021).
7. Z. Rao, B. Dutta, F. Körmann, W. Lu, X. Zhou, C. Liu, A.K. da Silva, U. Wiedwald, M. Spasova, M. Farle, D. Ponge, B. Gault, J. Neugebauer, D. Raabe, Z. Li, Advanced Functional Materials 31, 2007668 (2021).
8. Y. Zhang, T. Zuo, Y. Cheng, P.K. Liaw, Scientific Reports 3, 1455 (2013).
9. E.-W. Huang, G.-Y. Hung, S.Y. Lee, J. Jain, K.-P. Chang, J.J. Chou, W.-C. Yang, P.K. Liaw, Crystals 10, 200 (2020).
10. K.M. Rajesh, R.S. Rohit, in: P. Neeraj (Ed.), Magnetism and Magnetic Materials, IntechOpen, Rijeka, p. Ch. 4 (2018).

11. M. Harivandi, M. Malekan, S.A. Seyyed Ebrahimi, Metals and Materials International 28, 556 (2022).

12. Ding Kaihong, EPJ Web of Conferences 75 (2014).

13. A.M. Genc, M.V. Akdeniz, T. Ozturk, Y.E. Kalay, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 417, 112 (2016).

14. S.U. Rehman, Z. Ahmad, A.u. Haq, S. Akhtar, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 442, 136 (2017).

15. C. Zhang, Y. Li, X.-H. Han, S.-l. Du, J.-b. Sun, Y. Zhang, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 451, 200 (2018).

16. Raghavendra KulkarniGarikapati Nischay KaushikBudaraju Srinivasa MurtyVeeturi Srinivas, Physica Status Solidi (B) 261(5), 2300560 (2024).

17. L. Zhou, M.K. Miller, P. Lu, L. Ke, R. Skomski, H. Dillon, Q. Xing, A. Palasyuk, M.R. McCartney, D.J. Smith, S. Constantinides, R.W. McCallum, I.E. Anderson, V. Antropov, M.J. Kramer, Acta Materialia 74, 224 (2014).

18. Permanent Magnets Market Size Worth $39.71 Billion By 2030 (access august 2025).

NGHIÊN CỨU, CHẾ TẠO BIẾN THẾ XUNG SỬ DỤNG BĂNG VÔ ĐỊNH HÌNH TỪ MỀM

Ngô Đức Minh[1], Phạm Văn Thành[1], Nguyễn Hoàng Linh[2], Phạm Thanh Phong[1], Nguyễn Đăng Vượng[1], Nguyễn Thị Hồng Hạnh[1], Nguyễn Ngọc Đỉnh[1,*]

[1]Khoa Vật lý, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội,
Số 334 Nguyễn Trãi, Thanh Xuân, Hà Nội
[2]Khoa Vật lý Kỹ thuật, Đại học Bách khoa, Số 01 Đại Cồ Việt, Bạch Mai, Hà Nội

[*]Email: nguyenngocdinh@hus.edu.vn

Tóm tắt:

Máy biến áp là thiết bị không thể thiếu trong hệ thống điện hiện đại, đóng vai trò trung gian trong việc thay đổi điện áp nhằm tối ưu hóa quá trình truyền tải và phân phối năng lượng. Một trong những yếu tố quan trọng quyết định hiệu suất của máy biến áp và vật liệu làm lõi từ. Trong khi thép silic truyền thống vẫn còn tồn tại những hạn chế như tổn hao từ lớn và hoạt động kém hiệu quả ở tần số cao, thì các vật liệu từ mềm vô định hình - đặc biệt là dải hợp kim nền sắt - đang được nghiên cứu như một giải pháp thay thế đầy tiềm năng. Nghiên cứu này tập trung vào việc chế tạo và đánh giá hiệu suất của máy biến áp sử dụng lõi từ làm bằng dải hợp kim vô định hình từ mềm nền sắt ($Fe_{73,5}Nb_2TaSi_{13,5}B_9Cu$), ở hai trạng thái: trước và sau khi ủ nhiệt. Kết quả cho thấy quá trình ủ nhiệt giúp cải thiện đáng kể đặc tính từ, giảm tổn hao và nâng cao hiệu suất hoạt động của máy biến áp, với hiệu suất tối đa đạt 96 %, cùng mức nhiệt độ hoạt động thấp và ổn định hơn so với lõi chưa ủ. Thông qua đó, thấy được tiềm năng ứng dụng của vật liệu vô định hình đã qua xử lý nhiệt trong việc phát triển các thiết bị điện hiệu suất cao, bền bỉ, tiết kiệm năng lượng và giảm thiểu ô nhiễm môi trường, hướng đến các hệ thống điện hiện đại như lưới điện thông minh và năng lượng tái tạo.

Keywords: Vô định hình, nano tinh thể, máy biến áp, lõi từ.

GIỚI THIỆU

Máy biến áp là thiết bị đóng vai trò điều chỉnh điện áp để tối ưu hóa quá trình truyền tải và phân phối điện năng, cũng như để giảm tổn thất và nâng cao hiệu quả của lưới điện. Vai trò của máy biến áp trong hệ thống điện là không thể phủ nhận. Trong đó, lõi từ tính là bộ phận dẫn từ thông chính của máy biến áp, có ảnh hưởng quyết định đến hiệu suất hoạt động. Tuy nhiên, các vật liệu hiện thường đang sử dụng để chế tạo lõi từ tính lại cho thấy tổn thất từ tính cao và hiệu suất chưa tối ưu, đặc biệt khi hoạt động ở tần số cao hoặc dưới các điều kiện tải thay đổi liên tục [1]. Để khắc phục những hạn chế này của vật liệu truyền thống, một trong những giải pháp đang được chú ý hiện này là sử dụng hợp kim vô định hình từ mềm.

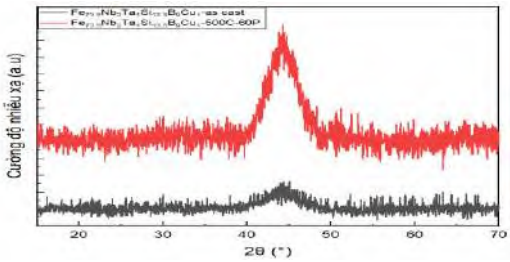
Vật liệu từ mềm vô định hình nổi bật nhờ cấu trúc phi tinh thể được tạo ra bằng kỹ thuật làm nguội nhanh và không có mạng tinh thể có trật tự dài như các kim loại truyền thống. Đặc điểm này mang lại đặc tính từ mềm vượt trội như tổn thất lõi rất thấp, độ từ thẩm cao, độ từ hóa bão hòa cao và điện trở suất lớn cho các ứng dụng điện tử công suất nói chung và biến thế nói riêng [2, 3]. Các lõi biến thế từ mềm vô định hình cho thấy sự tổn hao lõi cực thấp, giảm đáng kể tới 60-70 % so với thép silic thông thường [4, 5]. Đặc tính này có được nhờ tổn hao từ trễ thấp do độ dị hướng từ tính nhỏ, cùng với tổn hao dòng điện xoáy thấp nhờ điện trở suất cao và khả năng vật liệu được sử dụng ở dạng ruy băng mỏng. Do đó, lõi vô định hình mang lại hiệu suất chuyển đổi năng lượng cao, góp phần giảm kích thước và trọng lượng đáng kể cho các thiết bị. Thêm vào đó, chúng thể hiện các tính chất từ mềm vượt trội như từ thẩm cao, lực kháng từ thấp và từ độ bão hòa cao, làm cho chúng trở thành lựa chọn lý tưởng cho các ứng dụng tần số cao [4-6]. Trong việc chế tạo lõi biến thế sử dụng vật liệu vô định hình nền sắt, ảnh hưởng của việc ủ nhiệt là tương đối quan trong. Đây là một công đoạn xử lý hậu chế tạo quan trọng đối với lõi biến áp làm từ vật liệu từ mềm vô định hình nền sắt, nhằm tối ưu hóa các đặc tính từ tính. Việc ủ nhiệt lõi biến thế có tác dụng chính là giảm thiểu ứng suất nội bộ phát sinh trong quá trình đúc và chế tạo lõi, đồng thời tối ưu hóa các đặc tính từ tính của vật liệu. Kỹ thuật này, được thực hiện bằng cách kiểm soát cẩn thận nhiệt độ, thời gian và trường từ áp dụng, giúp tạo ra tính dị hướng đơn trục theo chiều dọc, từ đó giảm đáng kể tổn hao lõi và công suất kích từ [7]. Quá trình này cho thấy sự cải thiện hiệu suất từ và tối ưu hóa hiệu ứng giảm tổn hao của các vật liệu, đặc biệt là các hợp kim từ mềm nền sắt.

Trong nghiên cứu này, băng từ mềm vô định hình nền sắt được chế tạo bằng công nghệ làm nguội nhanh, một phương pháp luyện kim hóa rắn hợp kim nóng chảy ở tốc độ chiết nhiệt cực cao để tạo ra cấu trúc vô định hình không tinh thể. Các băng hợp kim vô định hình này sau đó được ứng dụng để chế tạo lõi từ cho máy biến áp, mang lại hiệu suất cao và đặc tính từ mềm vượt trội so với vật liệu truyền thống. Đặc biệt, nghiên cứu cũng đánh giá hiệu suất. của máy biến áp dưới ảnh hưởng của việc ủ nhiệt nhằm tối ưu hóa các đặc tính từ tính.

THỰC NGHIỆM

Phương pháp chế tạo vật liệu bằng băng vô định hình thường sử dụng công nghệ làm nguội nhanh, hay còn gọi là phương pháp hóa rắn nhanh, để tạo ra các băng hợp kim vô định hình nền sắt: làm nguội hợp kim nóng chảy ở tốc độ chiết nhiệt cực cao, từ 104 K/s đến 107 K/s, trong khoảng thời gian rất ngắn (khoảng 10^{-3}-10^{-2} giây), nhằm ngăn chặn quá trình kết tinh và tạo ra cấu trúc vô định hình, không tinh thể. Trong nghiên cứu này, hợp kim $Fe_{73,5}Nb_2TaSi_{13,5}B_9Cu$ nấu chảy hợp kim trong chén nung bằng gia nhiệt cảm ứng tần số cao, sau đó một luồng khí nén sẽ thổi hợp kim nóng chảy qua một khe vòi phun hẹp lên bề mặt của trống quay tốc độ cao có bề mặt nhẵn bóng. Khí nén được dùng thường là khí trơ như argon hoặc nitơ để ngăn quá trình oxy hóa trong quá trình làm lạnh để đảm bảo chất lượng và tính chất của băng hợp kim. Do khe vòi phun đặt rất gần bề mặt trống và tốc độ quay cao, hợp kim nóng chảy được trải mỏng, làm nguội nhanh chóng và kéo thành một băng dài có độ dày chỉ vài micromet đến vài chục micromet. Sau khi mẫu được chế tạo xong thành các dải băng vô định hình, băng được thành vòng xuyến sau đó đưa mẫu vào hệ ủ nhiệt XD-1600MT. Vật liệu được ủ trong khí Argon để giảm khả năng bị oxy hóa. Kết quả chế tạo băng vô định hình $Fe_{73,5}Nb_2TaSi_{13,5}B_9Cu$ (Hình 1) ở trạng thái chưa ủ (as-cast) cho thấy phổ XRD chỉ xuất hiện một dải nhiễu xạ rộng tại vùng $2\theta \approx 40^o$-45^o, đặc trưng cho cấu trúc vô định hình hoàn toàn. Tuy nhiên, sử xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng trong vùng $2\theta \approx 43^o$-45^o trên phổ XRD cho thấy sự kết tính pha α-Fe(Si) có cấu trúc lập phương tâm khối (BCC). Cường độ và độ sắc nét của các đỉnh nhiễu xạ tăng lên sau khi ủ, phản ánh sự phát triển về kích thước và hàm lượng tinh thể nano trong nền vô định hình.

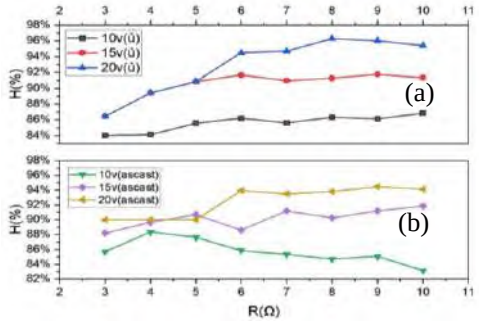
Lõi của máy biến áp được làm từ các dải băng vô định hình của hợp kim $Fe_{73,5}Nb_2TaSi_{13,5}B_9Cu$ được cán mỏng và được phủ một lớp cách điện ở cả hai mặt. Việc sử dụng các lá mỏng xếp chồng lên nhau giúp giảm thiểu dòng điện xoáy sinh ra trong lõi khi máy hoạt động. Lõi máy biến áp được lắp ráp thành một mạch từ kín, tạo đường dẫn hiệu quả cho từ thông giữa các cuộn dây.



Hình 1: Giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) của hợp kim băng vô định hình $Fe_{73,5}Nb_2TaSi_{13,5}B_9Cu$ trước khi ủ và sau khi tăng dần thời gian ủ nhiệt

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

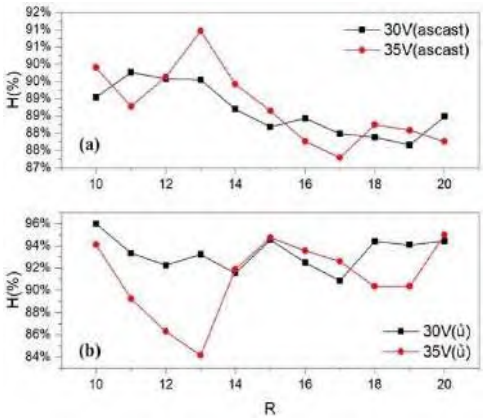
Trong mạch tăng áp, kết quả về hiệu suất của máy biến thế được biểu diễn trong Hình 2, cho thấy sự phụ thuộc của hiệu suất phụ thuộc đáng kể vào trạng thái xử lý nhiệt của lõi từ.



Hình 2: Hiệu suất của máy biến thế với lõi biến thế as-cast (a) và ủ nhiệt (b) được chế tạo từ băng vô định hình $Fe_{73,5}Nb_2TaSi_{13,5}B_9Cu$ trong mạch hạ áp với điện áp xuất tương ứng lần lượt là 10 V, 15 V và 20 V

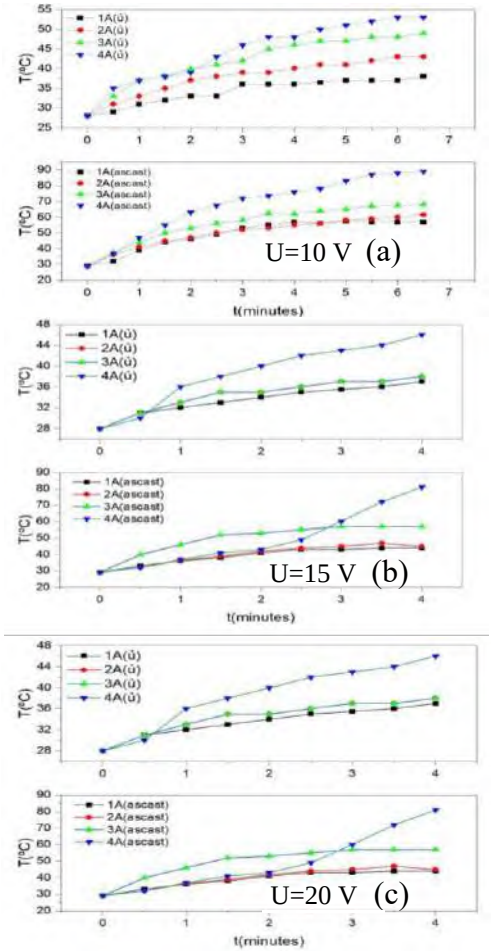
Đối với lõi không ủ (as-cast), hiệu suất dao động trong khoảng 85-94 % và chưa ổn định khi tải ngoài thay đổi (Hình 3a). Trong khi đó, lõi vô định hình đã trải qua quá trình xử lý nhiệt cho thấy hiệu suất cao hơn rõ rệt và có thể đạt mức tối đa đến 96 % (Hình 3b). Đồng thời, máy biến thế gia tăng sự ổn định và có xu hướng tăng dần khi trở tải ngoài tăng. Đặc biệt, ở cùng một mức điện áp và tải, hiệu suất của máy biến thế với lõi ủ nhiệt cho thấy phần nào sự vượt trội so với lõi as-cast. Ngoài ra, xu hướng chung cho thấy hiệu suất tăng theo điện áp, trong đó sự cải thiện trở nên rõ rệt hơn khi sử dụng lõi đã qua xử lý nhiệt. Đối với mạch hạ áp, hiệu suất của máy biến thế được kiểm tra trên với hai mức điện áp là 30 V và 35 V, được biểu diễn trong Hình 3. Hiệu suất của máy biến thế với lõi as-cast dao động trong khoảng 87-91 %, và đạt cực đại với điện áp

đầu vào 35 V và điện trở tải 13 Ω (Hình 3a). Trong khi đó, đối với lõi đã được ủ nhiệt, hiệu suất được cải thiện đáng kể, dao động trong khoảng 84-97 % (Hình 3b). Tuy nhiên, kết quả cũng cho thấy hiệu suất hoạt động dao động tương đối lớn ở cả hai loại biến thế, phản ánh mức độ tổn hao cao và chưa ổn định trong quá trình vận hành, đặc biệt với điện áp cao (35 V). Mặc dù đường biểu diễn hiệu suất vẫn cho thấy sự dao động lớn, nhưng cho thấy sự ổn định hơn với điện trở tải ngoài lớn. Hiệu suất của biến thế duy trì trên 90 % trong phần lớn dải tải khảo sát.



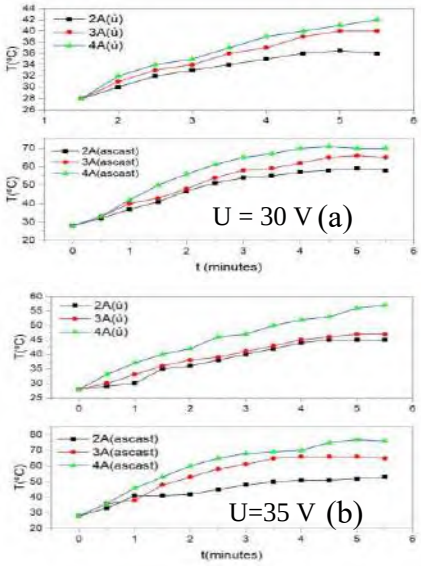
Hình 3: Hiệu suất của máy biến thế với lõi biến thế as-cast và lõi biến thế ủ nhiệt được chế tạo từ băng vô định hình $Fe_{73,5}Nb_2TaSi_{13,5}B_9Cu$ tăng áp

Những kết quả này khẳng định vai trò quan trọng của quá trình ủ nhiệt trong việc nâng cao tính chất từ và cải thiện hiệu suất biến đổi năng lượng của lõi hợp kim vô định hình $Fe_{73,5}Nb_2TaSi_{13,.5}B_9Cu$ trong máy biến thế công suất thấp. Có thể thấy quá trình ủ nhiệt giải phóng ứng suất nội tồn tại trong cấu trúc vô định hình, đồng thời cho phép pha nano α-Fe(Si) kết tinh trong nền vô định hình. Cấu trúc tinh thể nano phân tán này vừa duy trì tính từ mềm của vật liệu vô định hình, vừa làm giảm tổn hao từ trễ và xoáy thông qua việc làm giảm trường kháng từ và gia tăng độ thấm từ hiệu dụng và điện trở suất. Kết quả là lõi biến thế đạt hiệu suất cao hơn, đặc tuyến ổn định hơn sau khi ủ nhiệt. Kết quả tương đồng cũng quan sát được khi khảo sát nhiệt độ lõi của biến thế sử dụng lõi từ mềm vô định hình ở hai trạng thái chưa ủ và đã ủ nhiệt. Trong mạch tăng áp, đối với máy biến thế sử dụng lõi as-cast, nhiệt độ lõi tăng nhanh theo thời gian vận hành và phụ thuộc lớn vào cường độ dòng điện tải (Hình 4). Cường độ dòng điện càng lớn thì nhiệt độ tăng càng nhanh và có giá trị rất lớn, như với điện áp 10 V và 15V và cường độ dòng 4A, nhiệt độ trong lõi có thể tăng nhanh vượt quá 80^{o}C chỉ sau 6 - 7 phút. Với cùng một cường dộ dòng điện, nhiệt độ lõi của máy biến thế cũng tăng theo điện áp. Điều này cho thấy tổn thất năng lượng trong lõi của máy biến thế lớn do hiệu ứng Joule và hiện tượng từ trễ tăng lên đáng kể khi dòng điện trong mạch tăng.



Hình 4: Nhiệt độ của lõi biến thế sử dụng băng vô định hình $Fe_{73,5}Nb_2TaSi_{13,5}B_9Cu$ as-cast và đã ủ nhiệt trong mạch hạ áp với điện áp xuất tương ứng lần lượt là 10 V (a), 15 V (b) và 20 V (c)

Ngược lại, trong mạch tăng áp, quá trình ủ nhiệt đã cải thiện đáng kể nhiệt độ lõi của máy biến thế sử dụng băng từ mềm vô định hình. Nhiệt độ lõi biến thế đã ủ nhiệt thấp hơn hẳn so với lõi as-cast ở cùng điều kiện hoạt động (Hình 5 a.b.c). Mặc dù nhiệt độ vẫn tăng theo dòng điện nhưng tốc độ tăng chậm hơn và giá trị cực đại thấp hơn nhiều. Ví dụ như, nhiệt độ lõi đạt cao nhất khoảng 55^{o}C với điện áp 10V và cường độ dòng 4A ; trong khí đó giá trị này ở máy biến thế lõi as-cast ở cùng một điều kiện là 90^{o}C. Đặc biệt, ở các điện áp cao, máy biến thế với lõi đã ủ nhiệt đã cho thấy nhiệt độ hoạt động ổn định sau một thời gian nhất định : biến thế bắt đầu ổn định sau khoảng 5 phút với điện áp 15V và sau 4 phút với điện áp 20V. Điều này cho thấy quá trình xử lý nhiệt đã làm giảm đáng kể các tổn hao điện từ, từ đó là giảm tổn hao năng lượng thành nhiệt.



Hình 5: Nhiệt độ của lõi biến thế sử dụng băng vô định hình $Fe_{73,5}Nb_2TaSi_{13,5}B_9Cu$ as-cast và đã ủ nhiệt trong mạch tăng áp với điện áp xuất tương ứng lần lượt là 30 V (a) và 35 V (b)

Hình 5 cũng cho thấy sự thay đổi tương tự khi khảo sát nhiệt độ lõi biến thế với lõi as-cast và đã ủ nhiệt trong mạch tăng áp. Đối với cả hai loại biến thế đều cho thấy nhiệt độ lõi tăng nhanh theo thời gian và phụ thuộc nhiều vào dòng tải với cả điện áp 30 V và 35 V. Đối với mẫu chưa ủ nhiệt, nhiệt độ lõi có thể đạt giá trị trên 70 ^oC với điện áp 35 V và cường độ dòng 4 A sau 4 phút hoạt động. Điều này cho thấy nhiệt phát sinh lớn dẫn đến sự tổn hao năng lượng nhiều. Trong khi đó, ở biến thế sử dụng lõi đã ủ nhiệt, nhiệt độ của lõi chỉ đạt đến khoảng 55 ^oC sau khi hoạt động 6 phút ở điện áp 35 V và cường độ dòng 4 A. Kết quả cho thấy sự ảnh hưởng lớn của quá trình ủ nhiệt đến việc tối ưu hóa đặc tính từ của vật liệu lõi, từ đó giảm thiểu đáng kể tổn thất năng lượng dưới dạng nhiệt trong quá trình hoạt động của biến thế. Đáng chú ý là nhiệt độ của lõi biến thế có liên hệ chặt chẽ với hiệu suất hoạt động của máy biến thể: nhiệt độ lõi càng thấp thì tổn thất năng lượng càng ít, dẫn đến hiệu suất của máy biến thế càng cao. Do đó, việc ủ nhiệt không chỉ nâng cao hiệu suất mà còn cải thiện độ bền và tuổi thọ của máy biến thế bằng cách làm giảm thiểu tác động của nhiệt độ. Kết quả này tương đồng với một số nghiên cứu các tính chất từ ở các hợp kim vô định hình nền sắt khác [8, 9].

KẾT LUẬN

Trong nghiên cứu này, các máy biến áp với lõi làm từ băng hợp kim từ mềm vô định hình nền sắt trước và sau ủ nhiệt được chế tạo và khảo sát một số đặc điểm cơ bạn của các biến thế đã chế tạo. Kết quả cho thấy lõi đã ủ nhiệt đạt hiệu suất cao hơn rõ rệt (tối đa 96 %) so với lõi chưa ủ (94 %), đồng thời nhiệt độ vận hành thấp hơn và khá ổn định. Điều này phản ánh sự suy giảm đáng kể các cơ chế gây tổn hao, bao gồm tổn hao từ trễ, dòng điện xoáy và ảnh hưởng của tổn hao đồng. Các kết quả này nhấn mạnh vai trò quan trọng của xử lý nhiệt trong việc tối ưu hóa cấu trúc và tính chất từ của băng hợp kim vô định hình. Sự cải thiện này đến từ việc quá trình ủ nhiệt giúp giải phóng ứng suất nội và thúc đẩy sự hình thành pha nanô α-Fe(Si), qua đó cải thiện tính chất từ mềm của vật liệu. Nghiên cứu này khẳng định tiềm năng ứng dụng rộng rãi của lõi đã ủ nhiệt trong các máy biến áp hiệu suất cao. Việc áp dụng vật liệu này có thể góp phần giảm tiêu thụ năng lượng, nâng cao độ tin cậy, kéo dài tuổi thọ thiết bị và hướng đến các giải pháp điện - điện tử bền vững hơn.

Lời cảm ơn: Công trình này được thực hiện với sự hỗ trợ về kinh phí của đề tài khoa học và công nghệ cấp ĐHQGHN QG.24.103.

Tài liệu tham khảo

1. B. Sai Ram, A.K. Paul, S.V. Kulkarni, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 537, 168210 (2021).
2. H. Gavrila, V. Ionita, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials 4, 173-92 (2002).
3. Đoàn Thanh Bảo, Đỗ Chí Phi, Tạp Chí Khoa học Và Công nghệ - Đại học Đà Nẵng, 11, 5-9 (2018).
4. R. Hasegawa, Material Science and Engineering A375-377, 90-97 (2004).
5. R. Hasegawa, Journal of Non-Crystalline Solids 287, 405-412 (2001).
6. M. E. McHenry, M. A. Willard, D. E. Laughlin, Progress in Materials Science 44, 291-433 (1999).
7. D. Li, L. Zhang, G. Li, Z. Lu, S. Zhou, Progress in Natural Science: Materials International, 22, 244-249 (2012).
8. Y. Wu, Y. Dong, M. Yang, X. Jia, Z. Liu, H. Lu, H. Zhang, A. He, J. Li, Metals, 12, 845 (2022).
9. W. Zheng, G. Zhang, Q. Zhang, H. Yu, Z. Li, M. Gu, S. Song, S. Zhou, X. Qu, Materials, 16, 5527 (2023).

TỔNG HỢP HẠT NANO TiO_2 BẰNG PHƯƠNG PHÁP SOL-GEL VÀ ĐÁNH GIÁ TIỀM NĂNG SỬ DỤNG TRONG KEM CHỐNG NẮNG

Dương Ngọc Linh*, Đỗ Đức Thọ, Lưu Thị Lan Anh, Phạm Văn Thắng, Nguyễn Hữu Lâm

Khoa Vật lý kỹ thuật, Đại học Bách khoa Hà Nội, Số 01 Đại Cồ Việt, Bạch Mai, Hà Nội

*Email: linh.DN217388@sis.hust.edu.vn

Tóm tắt:

Trong thời đại công nghệ nano, các nghiên cứu về vật liệu nano ngày càng được đẩy mạnh nhằm tối ưu hóa hiệu quả ứng dụng so với các vật liệu truyền thống. Trong đó, hạt nano TiO_2 là một vật liệu tiềm năng với nhiều ứng dụng hấp dẫn, đặc biệt trong lĩnh vực chăm sóc sức khỏe, như kem chống nắng. Trong nghiên cứu này, TiO_2 được tổng hợp bằng phương pháp sol-gel và được xử lý nhiệt với thời gian khác nhau tại nhiệt độ 600 °C. Mục tiêu của nghiên cứu là tạo pha rutile - dạng tinh thể được đánh giá có nhiều ưu điểm hơn so với pha anatase về độ ổn định và mức độ hoạt tính quang xúc tác thấp hơn, từ đó hạn chế sự hình thành các gốc tự do gây hại cho da khi sử dụng kem chống nắng. Các mẫu vật liệu được so sánh từ pha tinh thể qua phổ XRD. Hình thái của mẫu nung sau 4 h có kích thước tinh thể ~34,00 nm, sau 6 h là 35,78 nm. Khả năng hấp thụ quang của các mẫu được đánh giá thông qua kết quả từ phổ UV-Vis, cho thấy các mẫu có đặc tính hấp thụ tương đương nhau. Dựa trên các phân tích này, mẫu TiO_2 nung trong 6 h được lựa chọn là tối ưu để thử nghiệm trong kem chống nắng với các nồng độ khối lượng TiO_2 khác nhau: 0 %, 5 %, 10 % và 20 %. Phổ truyền qua của các mẫu kem chống nắng được sử dụng để tính toán các chỉ số SPF và UVA-PF, trong đó mẫu chứa 10 % TiO_2 cho kết quả tốt nhất với SPF = 6,01 và chỉ số UVA-PF = 5,45.

Từ khóa: Phương pháp sol-gel, TiO_2, pha rutile, SPF, UVA-PF.

GIỚI THIỆU

Titanium dioxide (TiO_2) - vật liệu oxit kim loại bán dẫn đa chức năng được nghiên cứu rộng rãi và ứng dụng trong các lĩnh vực như quang xúc tác, xử lý môi trường và trong mỹ phẩm. Việc sử dụng rộng rãi TiO_2 trong các sản phẩm chống nắng là do một số đặc tính lý hóa nổi bật, bao gồm chiết suất cao, hấp thụ tia UV mạnh, độ bền quang, trơ hóa học và chi phí tổng hợp thấp [1].

Trong kem chống nắng, TiO_2 hoạt động như một bộ lọc tia UV bằng cách phản xạ và tán xạ bức xạ cực tím dải UVA (320-400 nm) và UVB (280-320 nm). So với các bộ lọc tia UV hữu cơ, TiO_2 cung cấp khả năng bảo vệ phổ rộng, độ an toàn cao và ít nguy cơ bị phân hủy quang. Hiệu quả của nó chịu sự tác động bởi kích thước hạt, hình thái và pha tinh thể. Trong số các pha phổ biến, vật liệu TiO_2 ở pha rutile được coi là phù hợp hơn cho các ứng dụng chống nắng do hoạt tính quang xúc tác thấp hơn và độ ổn định nhiệt cao hơn. Ngược lại, TiO_2 ở anatase thể hiện hoạt tính quang xúc tác mạnh hơn dưới tác động của tia UV, điều này có thể dẫn đến sự hình thành các gốc oxy phản ứng (ROS) có thể gây hại cho tế bào da và làm phân hủy các thành phần hoạt tính trong công thức mỹ phẩm [2].

Để đảm bảo tính an toàn và hiệu quả trong việc bảo vệ khỏi tia UV, cần kiểm soát các điều kiện tổng hợp để tạo điều kiện cho sự hình thành pha rutile và ức chế hoạt tính quang xúc tác. Trong nghiên cứu này, phương pháp sol-gel được sử dụng rộng rãi để tổng hợp các hạt nano TiO_2 do tính đơn giản, quy trình xử lý ở nhiệt độ thấp và khả năng kiểm soát tốt các đặc tính của sản phẩm, đồng thời nghiên cứu cũng đánh giá tiềm năng sử dụng TiO_2 trong kem chống nắng với khả năng che chắn tia UV mạnh và giảm thiểu rủi ro quang xúc tác gây ra.

THỰC NGHIỆM

Tổng hợp TiO_2

Sử dụng 3 mL acid nitric (HNO_3) pha loãng trong 150 mL nước khử ion, sau đó dung dịch axit này được nhỏ từ từ vào hỗn hợp gồm 10 mL titanium isopropoxide (TTIP) và 30 mL etanol trong điều kiện khuấy liên tục ở 60 °C trong 2 h. Quá trình này thúc đẩy phản ứng thủy phân và ngưng tụ, tạo thành dung dịch màu trắng sữa có độ nhớt cao, đặc trưng của hệ sol-gel đang tiến gần đến quá trình gel hóa. Dung dịch nhớt thu được sau đó được sấy khô ở 80 °C trong 48 h để loại bỏ dung môi, thu được vật liệu tiền chất khô. Sản phẩm khô được nghiền mịn, sau đó nung ở 600 °C trong các khoảng thời gian khác nhau: 4 h, 6 h và 8 h để nghiên cứu ảnh hưởng của thời gian xử lý nhiệt đến sự hình thành pha tinh thể và tính chất vật liệu.

Dựa trên mẫu TiO_2 nhận được, các công thức kem chống nắng đã được điều chế bằng phương pháp nhũ hóa nóng. Ở bước đầu tiên, pha dầu được tạo thành từ Cetearyl Alcohol, Ceteareth-20, dầu gốc và TiO_2. Vật liệu TiO_2 được đưa vào ở ba nồng độ khác nhau: 5 %, 10 % và 20 % theo tổng khối lượng chế phẩm, tương ứng với các mẫu thử nghiệm. Hỗn hợp được đun nóng đến 70 °C và khuấy kỹ để đảm bảo TiO_2 phân tán đều trong pha dầu. Đồng thời, pha nước - chứa glycerin và nước cất - cũng được đun nóng đến 70 °C. Khi cả hai pha đạt cùng nhiệt độ, pha nước được từ từ thêm vào pha dầu trong khi khuấy liên tục để tạo thành nhũ tương ổn định. Sau đó, chất bảo quản được thêm vào khi hỗn hợp vẫn còn ấm rồi để nguội đến nhiệt độ phòng, thu được một loại kem chống nắng mịn.

Phương pháp phân tích

Hình thái của bột TiO_2 được nghiên cứu bằng phương pháp kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FESEM) sử dụng thiết bị JEOL JSM-7600F. Tính chất tinh thể của vật liệu được phân tích bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) sử dụng thiết bị X'pert Pro MPD. Thành phần cấu trúc và thông tin được đặc trưng bằng phần mềm HighScore Plus với cơ sở dữ liệu ICDD. Tính chất quang học của TiO_2 được phân tích bằng phổ UV-Vis đo bằng máy JASCO V-750. Hiệu quả chống nắng được xác định thông qua các chỉ số SPF và UVA-PF dựa trên phổ truyền qua UV.

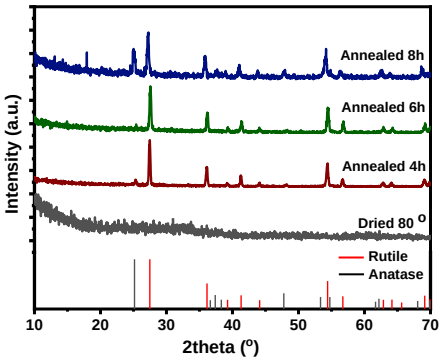
Đánh giá khả năng chống tia UV của các sản phẩm chống nắng

Trong nghiên cứu này, khả năng chống tia UV của các chế phẩm chống nắng chứa TiO_2 được đánh giá thông qua phương pháp đo chỉ số SPF (Sun Protection Factor), dựa trên phổ truyền qua UV. SPF là chỉ số đo lường khả năng ngăn chặn tia UV, đặc biệt là tia UVB, từ đó giúp giảm cháy nắng và tăng sắc tố. Phép đo được thực hiện bằng máy quang phổ UV-Vis JASCO V-750 bằng cách ghi lại độ truyền qua (T%) của các mẫu kem chống nắng được bôi trên tấm PMMA với liều lượng 2 mg/cm² [3].

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Hình 1 là giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) của các mẫu TiO_2 trong bốn điều kiện: không nung và nung ở 600 °C trong 4 h, 6 h và 8 h. Có thể thấy rằng, với mẫu không nung ta không quan sát thấy các đỉnh nhiễu xạ, cho thấy TiO_2 vẫn chưa kết tinh ở bất kỳ pha nào ở giai đoạn này.

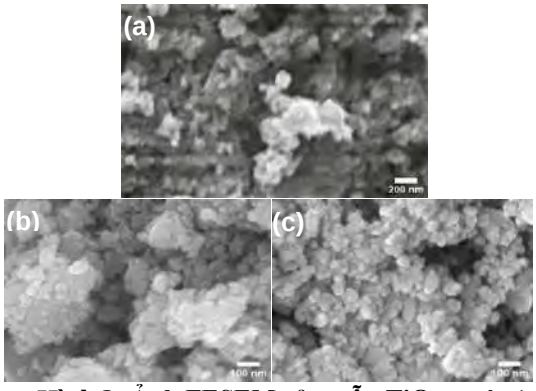
Sau khi nung ở 600 °C trong 4 h, quá trình hình thành tinh thể bắt đầu diễn ra, với các đỉnh đặc trưng của pha rutile TiO_2 xuất hiện tại các mặt tinh thể (110), (101), (200), (111), (210), (211), (220), (002), (310) và (112). Tuy nhiên, một số đỉnh pha anatase vẫn còn hiện diện, cho thấy quá trình chuyển pha từ anatase sang rutile vẫn chưa hoàn tất sau nung 4 h [4]. Khi thời gian nung tăng lên 6 h, cường độ các đỉnh anatase quan sát được giảm dần, cho thấy pha rutile chiếm ưu thế trong thành phần tinh thể. Điều này phù hợp với thực tế là rutile là pha ổn định nhiệt hơn so với pha anatase, và sự chuyển đổi từ anatase sang rutile là một quá trình một chiều, không thể đảo ngược [5].



Hình 1: Mẫu XRD của TiO_2 trước và sau khi nung ở 600 °C với thời gian khác nhau

Sau 8 h nung, giản đồ XRD cho thấy có nhiễu và cường độ cũng như độ sắc nét của các đỉnh rutile giảm đáng kể. Hiện tượng này không phải là sự chuyển đổi ngược từ pha rutile sang pha anatase mà có thể là do quá trình nung kéo dài, tạo ra các lỗ trống oxy trong tinh thể rutile, làm suy yếu cấu trúc và gây ra sự hình thành các vùng vô định hình. Ngoài ra, một số tinh thể anatase chưa chuyển đổi hoàn toàn sau 6 h nung và vẫn còn tồn tại do thiếu năng lượng nhiệt có thể đã bắt đầu kết tinh lại trong quá trình gia nhiệt kéo dài, góp phần vào những thay đổi quan sát được trong giản đồ nhiễu xạ.

Kích thước tinh thể trung bình được tính toán trên cơ sở phương trình Debye-Scherrer. Có thể thấy xu hướng tăng kích thước theo thời gian nung, theo đó mẫu nung 4 h có kích thước tinh thể ~34,00 nm, sau 6 h tăng lên 35,78 nm và tiếp tục tăng sau 8 h nung. Sự tăng trưởng kích thước hạt giữa mẫu nung 4 h và 6 h tương ứng với quá trình chuyển pha từ anatase sang rutile, trong đó tinh thể rutile phát triển thông qua cơ chế kết đám các hạt. Trong quá trình này, các tinh thể rutile đang phát triển kết hợp các hạt anatase gần đó trong quá trình chuyển pha, tạo ra các tinh thể rutile lớn hơn [5]. Với mẫu nung 8 giờ cho thấy một số bất thường trong cấu trúc tinh thể với kích thước hạt lớn với khả năng hình thành lỗ xốp, khuyết oxy khi nung ở nhiệt độ cao.

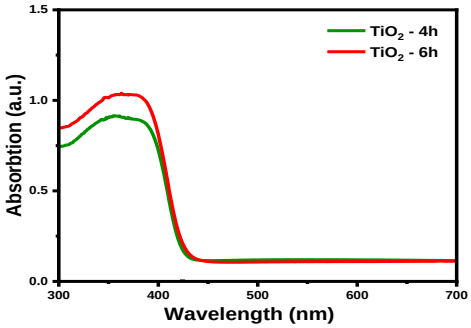


Hình 2: Ảnh FESEM của mẫu TiO_2 trước (a) và sau khi nung ở 600 °C trong 4 h (b) và 6 h (c)

Hình 2 là ảnh FESEM của mẫu TiO_2 trước (a) và sau khi xử lý nhiệt ở 600 °C trong 4 h và 6 h (b,c). Với mẫu chưa xử lý nhiệt, các hạt bột ướt kết tụ thành các cụm lớn với hình thái không đều. Sự kết tụ này được cho là do lực Van der Waals mạnh giữa các hạt có diện tích bề mặt riêng lớn, đặc trưng của vật liệu nano [6]. Ở giai đoạn này, các cụm không thể hiện ranh giới hạt rõ ràng, và các hạt riêng lẻ - mặc dù kích thước khoảng vài chục nanomet - vẫn chưa được xác định rõ ràng.

Ngược lại, mẫu sau khi ủ nhiệt cho thấy ranh giới hạt trở nên rõ ràng hơn, cho thấy sự hình thành cấu trúc tinh thể. Trong mẫu (b), các hạt vẫn có xu hướng kết tụ chặt chẽ thành các cụm lớn. Bề mặt của mẫu xốp với các khoảng trống có thể nhìn thấy giữa các hạt nhỏ hơn, cho thấy mức độ kết tinh thấp và sự phát triển tinh thể chưa hoàn chỉnh. Trong khi đó, mẫu (c) thể hiện sự phân bố hạt đồng đều hơn với số lượng kết tụ ít hơn đáng kể. Bề mặt mẫu mịn hơn và liền mạch hơn, với ít lỗ rỗng giữa các hạt hơn, phản ánh độ kết tinh được cải thiện và sự phát triển tinh thể phát triển hơn. Những thay đổi này cho thấy thời gian nung dài hơn giúp cải thiện chất lượng vi cấu trúc của vật liệu TiO_2.

Phổ hấp thụ của cả hai mẫu TiO_2 sau khi ủ đều cho thấy sự hấp thụ mạnh đồng đều ở vùng bước sóng dưới 410 nm. Vùng hấp thụ này tương ứng với đặc tính hấp thụ nội tại của TiO_2 ở pha rutile, cho thấy khả năng hấp thụ trong dải UVB và UVA tốt, đặc biệt là trong dải UVA2 (315-340 nm). Mẫu TiO_2 nung trong 6 h cho thấy cường độ hấp thụ cao hơn một chút so với mẫu nung trong 4 h, mặc dù sự khác biệt không đáng kể và hình dạng phổ tổng thể khá giống nhau (Hình 3). Những dao động nhỏ trên đường cong hấp thụ có thể là do sự khác biệt về kích thước tinh thể rutile giữa các mẫu. Kích thước tinh thể ảnh hưởng trực tiếp đến sự tán xạ ánh sáng và đặc tính hấp thụ; do đó, những thay đổi nhỏ trong quá trình phát triển tinh thể do thời gian nung dài hơn có thể dẫn đến những dịch chuyển phổ tinh tế ở một số vùng bước sóng nhất định của phổ hấp thụ [7].



Hình 3: Phổ hấp thụ UV-Vis của mẫu TiO_2 sau khi nung ở 600 °C trong 4 h và 6 h

Giá trị năng lượng vùng cấm quang (E_g) của TiO_2 (tính theo hàm Kubelka-Munk) ~3,04 eV đối với mẫu nung 4 h và bằng 3,00 eV đối với mẫu nung 6 h. Sự giảm nhẹ E_g khi thời gian nung kéo dài hơn có thể là do sự phát triển tinh thể và sự kết tụ hạt trong quá trình kết tinh liên tục, làm giảm hiệu ứng giam cầm lượng tử [8]. Với giá trị bề rộng vùng cấm quang nêu trên, TiO_2 cho phép hấp thụ hiệu quả tia UVB và một phần vùng UVA-lý tưởng cho các ứng dụng kem chống nắng vật lý. Mặc dù sự khác biệt là nhỏ, mẫu 6 h cho thấy khả năng hấp thụ mạnh hơn một chút, đặc biệt là gần rìa tia UV, cho thấy hiệu suất chặn tia UV được cải thiện.

Bảng 1: Giá trị UVA-PF và SPF của một số mẫu kem chống nắng với tỷ lệ nồng độ TiO_2 khác nhau

Mẫu kem chống nắng	UVA-PF	SPF
0 % TiO_2	1,57	1,58
5 % TiO_2	4,66	5,09
10 % TiO_2	5,45	6,01
20 % TiO_2	5,05	5,48

Bảng 1 cho biết giá trị UVA-PF và SPF của một số mẫu kem chống nắng với các nồng độ TiO_2 khác nhau. Nhìn chung, các mẫu đều cho thấy khả năng chặn tia UVB mạnh (290-320 nm). Mẫu có 10 % TiO_2 cho thấy khả năng chặn tia UV hiệu quả nhất. Phân tích định lượng dữ liệu phổ truyền qua đã xác nhận rằng công thức 10 % TiO_2 có giá trị SPF và UVA-PF cao nhất. Điều thú vị là, việc tăng nồng độ TiO_2 lên 20 % dẫn đến hiệu suất chống nắng giảm, cho thấy hiệu quả không tăng tuyến tính theo hàm lượng TiO_2. Sự giảm này có thể là do sự kết tụ của các hạt nano ở nồng độ cao hơn, dẫn đến sự phân tán không đều và hiệu quả lọc tia UV giảm.

Sau khi đo các chỉ số SPF và UVA-PF, các mẫu kem chống nắng đã được thử nghiệm trên da người để đánh giá khả năng lan tỏa và cảm nhận của người dùng trong điều kiện thực tế. Các loại kem được thoa lên cùng một vùng da và tiếp xúc với ánh nắng tự nhiên (~34 °C) trong 15 phút. Nghiên cứuin này giúp so sánh dữ liệu thiết bị với trải nghiệm thực tế của người dùng.

Hình 4: Thí nghiệm bôi kem chống nắng trên da: Lượng kem thoa lên da (a), sau khi thoa (b), và sau 15 phút tiếp xúc với ánh nắng mặt trời (c)

Nghiên cứu thực tế cho thấy, mẫu kem chống nắng chứa 20 % TiO_2 gây cảm giác khó chịu, nặng nề trên da, khó phân tán đều và để lại cặn trắng - một đặc tính cảm quan không mong muốn, ảnh hưởng tiêu cực đến tính thẩm mỹ và trải nghiệm của người dùng. Ngược lại, mẫu 5 % và 10 % TiO_2 cho thấy khả năng phân tán tốt hơn, ít để lại vệt trắng hơn và dễ thoa đều hơn. Đáng chú ý, mẫu 10 % không chỉ mang lại cảm giác dễ chịu cho da mà còn mang lại hiệu ứng nâng tông da vừa phải và tự nhiên - một đặc điểm thường được người dùng kem chống nắng vật lý ưa chuộng. Sau 15 phút tiếp xúc với ánh nắng mặt trời, hiệu ứng nâng tông da của cả ba mẫu đều mờ đi đôi chút. Trong khi đó, vùng da không thoa kem chống nắng có dấu hiệu cháy nắng nhẹ, chứng tỏ rõ ràng hiệu quả bảo vệ da của các mẫu kem chống nắng. Trong số đó, mẫu 5 % TiO_2 chỉ cung cấp khả năng bảo vệ tia UV ở mức tối thiểu, với kết quả gần như tương đương với vùng da không được xử lý. Điều này cho thấy nồng độ 5 % không đủ để tạo thành một lớp màng chắn tia UV hiệu quả trong điều kiện thử nghiệm.

Dựa trên quan sát trực quan, mẫu 10 % TiO_2 dường như là lựa chọn tối ưu nhất, mang lại sự cân bằng tốt giữa khả năng chống tia UV và các đặc tính cảm quan thuận lợi. Nồng độ này đủ để tạo thành một lớp bảo vệ chống lại tia UV, đồng thời vẫn duy trì sự thoải mái và tránh được các vấn đề về độ dính và màu sắc. Những phát hiện này phù hợp với các giá trị SPF và UVA-PF đã đo trước đó, củng cố độ tin cậy của cả kết quả định lượng và định tính trong nghiên cứu này.

KẾT LUẬN

Vật liệu nano TiO_2 đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp sol-gel và nung với thời gian xử lý nhiệt khác nhau. Với mẫu bột nung trong 6 h cho thấy các đặc tính tối ưu nhất, trong khi việc kéo dài thời gian nung vượt quá thời điểm này dẫn đến những thay đổi không mong muốn về cấu trúc tinh thể và thành phần pha. Kích thước tinh thể tăng theo thời gian nung và mẫu 6 h cho thấy hình thái thuận lợi hơn so với mẫu 4 h, với sự phân bố kích thước hạt tốt hơn và kích thước phù hợp để sử dụng trong mỹ phẩm. Khả năng hấp thụ tia UV nhìn chung không bị ảnh hưởng đáng kể bởi thời gian nung. Tất cả các mẫu đều cho thấy khả năng hấp thụ tia UV tốt. Từ những mẫu nghiên cứu trên cho thấy vật liệu TiO_2 nung trong 6 h được sử dụng với nồng độ 10 % khối lượng là tối ưu để sử dụng trong chế tạo kem chống nắng, cân bằng hiệu suất và trải nghiệm của người dùng.

Tài liệu tham khảo

1. A. Wu and W. Ren, Wiley (2020).
2. S. Stawarz et al., Int. J. Mech. Mater. Des., 15, 585 (2019).
3. A. Springsteen et al., Anal. Chim. Acta, 380, 155 (1999).
4. H. Zhang and J. F. Banfield, “J. Phys. Chem. B, 104, 3481 (2000).
5. D. A. H. Hanaor and C. C. Sorrell, J. Mater. Sci., 46, 855 (2011).
6. S. Shrestha et al., Adv. Colloid Inter. Sci., 279, 102162 (2020).
7. C. Tian, Sci. Rep., 10, 7999 (2020).
8. H. Lin et al., Appl. Catal. B Environ., 68, 1-11 (2006).

CHẾ TẠO HẠT NANO $CoFe_2O_4$ ỨNG DỤNG HẤP PHỤ KHÍ ĐỘC VÔ CƠ

Nguyễn Thanh Hải[1], Nguyễn Khắc Mẫn[1], Nguyễn Văn An[1], Nguyễn Thành Vinh[2], Trần Văn Đáng[1], Bùi Thị Hằng[1], Nguyễn Thị Lan[1], Nguyễn Văn Quy[1,*]

[1]Khoa Vật liệu điện tử và linh kiện, Trường Vật liệu, Đại học Bách khoa Hà Nội
[2]Trường Đại học Công nghệ Giao thông Vận tải

*Email: quy.nguyenvan@hust.edu.vn

Tóm tắt:

Trong nghiên cứu này của chúng tôi, các hạt nano $CoFe_2O_4$ (CFO NPs) được chế tạo thành công từ hai phương pháp đồng kết tủa và thủy nhiệt với các pH thay đổi từ 8–12. Kết quả khảo sát chỉ ra ảnh hưởng của pH là đáng kể đến cường độ của các đỉnh đặc trưng trong giản đồ nhiễu xạ tia X, đồng thời phân bố kích thước hạt có xu hướng giảm khi pH tăng. Khả năng hấp phụ khí của CFO NPs được khảo sát thông qua linh kiện vi cân tinh thể thạch anh (QCM). Bề mặt điện cực QCM được biến tính bằng cách phun phủ vật liệu CFO NPs được chế tạo. Kết quả khảo sát đặc trưng hấp phụ khí cho thấy vật liệu CFO NPs có khả năng hấp phụ khí tăng khi dải nồng độ khí NH_3 tăng từ 250 ppm đến 1000 ppm, NO_2 và SO_2 tăng nồng độ từ 5 ppm đến 20 ppm. Hơn nữa, vật liệu chế tạo bằng phương pháp thủy nhiệt có khả năng hấp phụ ổn định trong nhiều chu kì với đối với tất cả các khí được khảo sát. Ổn định nhất với SO_2, tiếp theo là NO_2 và NH_3. Trong khi vật liệu chế tạo từ phương pháp đồng kết tủa có hiệu suất hấp phụ cao hơn. Kết quả này hứa hẹn có thể ứng dụng để nâng cao hiệu suất của các hệ thống hấp phụ khí vô cơ độc hại trong tương lai.

Từ khóa: $CoFe_2O_4$, QCM, SO_2, NO_2, NH_3.

GIỚI THIỆU

Ngày nay, ô nhiễm môi trường nói chung và ô nhiễm không khí nói riêng đang là vấn đề thời sự toàn cầu. Nhiều lại khí xả ra môi trường hàng năm gây ra các áp lực lớn về khả năng kiểm soát, phát hiện và xử lý các nhóm khí thải độc hại. Để giải quyết vấn đề này, nhiều nghiên cứu công nghệ sử dụng cảm biến đa dạng về mặt nguyên lý đã được nghiên cứu [1, 2],… hoặc xử lý và tách khí thải, thu giữ CO_2, công nghệ xúc tác chọn lọc để giảm oxit nitơ và đặc biệt là các kĩ thuật hấp phụ khí. Các nghiên cứu hiện tại trên thế giới hiện đang tập trung nhiều vào hấp phụ khí VOCs [3]. Trong khi tại Việt Nam, một số nhóm cũng đã nghiên cứu về sự hấp phụ khí vô cơ độc hại sử dụng vi cân tinh thể thạch anh (QCM) [4]. Ưu điểm của phương pháp đo lường sự hấp phụ khí bằng QCM là đáp ứng nhanh, độ nhạy cao lên tới cỡ nanogam/cm^2 (ng/cm^2) và hoạt động ổn định ở nhiệt độ phòng.

Có nhiều loại vật liệu hấp phụ khí vô cơ đã được nghiên cứu cả bằng phương pháp thực nghiệm và lý thuyết với nhiều loại vật liệu đa dạng [5, 6]. Trong đó, các vật liệu nano cấu trúc spinel có năng lượng bề mặt cao và nhiều vị trí hoạt động do có nhiều nguyên tử ở bề mặt, hơn nữa vật liệu loại này có đặc tính linh động điện tử của các nguyên tử cao. Trong các vật liệu nano cấu trúc spinel, vật liệu $CoFe_2O_4$ (CFO) hiện đang được nghiên cứu nhiều trong trong lĩnh vực môi trường [7-9]. Vật liệu $CoFe_2O_4$ có ưu điểm nổi trội là cấu trúc tinh thể ổn định, dễ dàng tái sử dụng vật liệu, đóng vai trò tăng cường hấp phụ với các loại vật liệu tổ hợp có chứa $CoFe_2O_4$. Tuy nhiên, các nghiên cứu về vật liệu dạng này được sử dụng cho các quy trình hấp phụ khí độc còn là vấn đề nhiều tiềm năng với các nhà khoa học.

Dựa trên các quan điểm đã trình bày, nhóm nghiên cưu đã tổng hợp các hạt nano $CoFe_2O_4$ bằng các phương pháp hóa đơn giản và tập trung nghiên cứu đặc trưng hấp phụ khí vô cơ độc, phổ biến như SO_2, NO_2, NH_3 bằng cách sử dụng QCM. Nghiên cứu này hứa hẹn sẽ tăng cường các hiểu biết về tính đa năng trong ứng dụng của vật liệu $CoFe_2O_4$ nói riêng và các vật liệu nano cấu trúc spinel nói chung.

THỰC NGHIỆM

Trong nghiên cứu này, vật liệu $CoFe_2O_4$ (CFO) được tổng hợp thông qua hai phương pháp: thủy nhiệt và đồng kết tủa, phản ứng hóa học được thực hiện theo phương trình (1):

$$Co^{2+} + 2Fe^{3+} + 8OH^- \rightarrow CoFe_2O_4 + 4H_2O \quad (1)$$

Các hóa chất được sử dụng bao gồm: $Co(NO_3)_2.6H_2O$, $Fe(NO_3)_3.9H_2O$ của Sigma Aldric, Đức; NaOH của Xilong Scientific Co., Ltd, Quảng Đông – Trung Quốc.

Quy trình tổng hợp $CoFe_2O_4$ bằng phương pháp thủy nhiệt

Quy trình tổng hợp các hạt nano $CoFe_2O_4$ thông qua phương pháp thủy nhiệt (CFO-H) được mô tả gồm các bước như sau: hỗn hợp theo tỉ lệ mol Co^{2+}:Fe^{3+} = 1:2 được khuấy đều trong 50 mL nước cất, khi đó dung dịch màu đỏ cam. Từ từ nhỏ đều NaOH 2M vào dung dịch với tốc độ 1 mL/phút. Quá trình nhỏ kết thúc khi pH của dung dịch đạt bằng 8, 10, hoặc 12. Sau khi nhỏ NaOH, hỗn hợp được tiếp tục khuấy trong 45 phút và chuyển vào nồi hấp bằng thép không gỉ có lót Teflon, duy trì ở 200 ℃ trong vòng 24 h. Sau đó, hỗn hợp được để nguội tự nhiên đến nhiệt độ phòng. Kết tủa thu được lọc rửa bằng DI/ ethanol nhiều lần, sấy khô ở 80 ℃ trong 24 h. Sản phẩm cuối cùng thu được là các hạt nano $CoFe_2O_4$ dạng bột. Kí hiệu mẫu ở các pH 8, 10, 12 lần lượt là CFO8H, CFO10H, CFO12H

Quy trình tổng hợp $CoFe_2O_4$ bằng phương pháp đồng kết tủa

Quy trình tổng hợp các hạt nano $CoFe_2O_4$ bằng phương pháp đồng kết tủa (CFO-C) gồm các bước sau: hỗn hợp theo tỉ lệ mol Co^{2+}:Fe^{3+} = 1:2 được khuấy đều trong vòng 1 h, sau đó thêm từng giọt NaOH 2 M cho đến khi pH đạt 8, 10 hoặc 12. Hỗn hợp được khuấy liên tục trong 3 h và giữ ở 90 °C. Kết tủa sau đó được sấy khô để thu được bột tiền chất, cuối cùng đem nung ở 500 °C trong 5 h để thu được $CoFe_2O_4$ có màu đen sẫm. Kí hiệu mẫu ở các pH 8, 10, 12 lần lượt là CFO8C, CFO10C, CFO12C.

Phương pháp phun phủ và đo hấp phụ khí thông qua cảm biến kiểu thay đổi khối lượng

Để chế tạo cảm biến, vật liệu $CoFe_2O_4$ đã chế tạo được phân tán trong 30 m: DI (nồng độ 0,75 mg/mL) bằng bể rung siêu âm trong 2 h. Hỗn hợp sau đó được lắng đọng lên điện cực của cảm biến QCM bằng phương pháp phun phủ trong 30 phút, sấy khô ở 150 ^oC trong 1 h. Khối lượng CFO12H và CFO12C được phủ lên điện cực của QCM lần lượt là 211,26 µg/cm^2 và 176,42 µg/cm^2. Cảm biến QCM phủ vật liệu $CoFe_2O_4$ đã chế tạo được khảo sát đo với các khí NO_2, SO_2 và NH_3 theo quy trình đo động trong môi trường khí khô, chi tiết của thí nghiệm đã được trình bày trong công bố trước đó của nhóm [10]. Các tính chất nhạy khí của cảm biến được khảo sát thông qua thiết bị dao động tinh thể QCM25 5 MHz kết nối với thiết bị điều khiển kĩ thuật số QCM200 và được ghi dữ liệu bằng phần mềm SRSQCM200 trong máy tính cá nhân. Dựa trên tín hiệu đo tần số của cảm biến, có thể xác định được khối lượng khí bị hấp phụ lên bề mặt vật liệu cảm nhận (trong trường hợp này là $CoFe_2O_4$) thông qua công thức được Sauervrey công bố năm 1959 [11]:

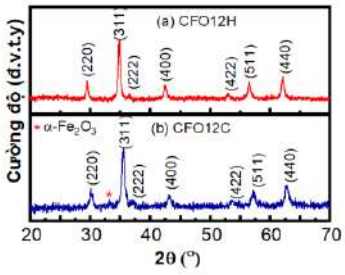
$$\Delta F = -C_f.\Delta m \quad (2)$$

trong đó: ΔF là độ dịch tần số của QCM (Hz); C_f là hệ số của QCM 5 MHz bằng 56,6 Hz.cm^2/µg; Δm là khối lượng vật chất biến đổi trên điện cực (µg/cm^2).

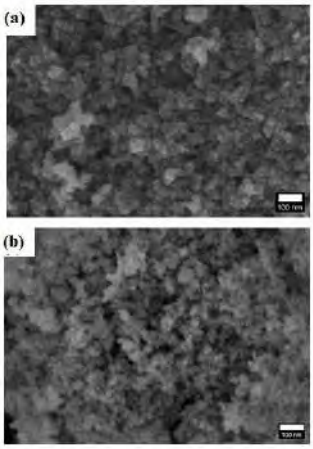
KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Khảo sát tính chất và hình thái của vật liệu

Để khảo sát về đặc trưng về cấu trúc của vật liệu, giản đồ nhiễu xạ tia X được khảo sát và biểu diễn trong Hình 1. Có thể dễ dàng quan sát thấy các đỉnh nhiễu xạ có cường độ mạnh nhất đã xuất hiện ở các vị trí 2θ: 30^o; 35,5^o; 37,1°; 42,9^o; 53,3^o; 56,8^o và 62,3^o tương ứng với với các mặt phẳng mạng (220), (311), (222), (400), (422), (511) và (440). Tại mặt phẳng mạng (311) cường độ nhiễu xạ có tín hiệu mạnh nhất, thể hiện đặc trưng của cấu trúc spinel nhóm không gian Fd-3m. Các mẫu được chế tạo bằng phương pháp thủy nhiệt có đỉnh nhiễu xạ sắc nét, rõ ràng, bề rộng bán đỉnh nhỏ và tất cả các mẫu đều là đơn pha, không xuất hiện pha tạp chất thứ cấp nào. Hơn nữa, cường độ đỉnh tăng lên khi phản ứng thực hiện trong môi trường pH cao hơn đồng nghĩa với mức độ kết tinh của tinh thể tăng lên. Trong khi đó, các mẫu thu được từ phương pháp đồng kết tủa có xu hướng kết tinh kém hơn và bề rộng bán đỉnh lớn hơn (Hình 1), các mẫu ghi nhận pha tạp của α-Fe_2O_3 (thẻ chuẩn ICSD 98-016-1291) với đỉnh nhiễu xạ ở vị trí 33,1°, đây là một dạng tạp chất phổ biến trong quá trình tổng hợp ferrite spinel [12, 13]. Tuy nhiên, cường độ đỉnh nhiễu xạ liên quan đến oxit sắt suy giảm khi tăng độ pH. Theo nhóm nghiên cứu, sự thiếu ưu tiên tại các vị trí tứ diện và bát diện của ion Co^{2+} khiến cho rào cản động học kết tinh dễ dàng bị vượt qua khi nung, gây ra sự kết tủa hoàn toàn nhanh chóng của các tinh thể ferrite spniel. Tuy nhiên, chúng lại kém bền ở nhiệt độ cao và dần bị tiêu hao để hình thành pha α-Fe_2O_3 có tính nhiệt động học ổn định hơn [14].



Hình 1: XRD của vật liệu $CoFe_2O_4$ được chế tạo bằng phương pháp (a) thủy nhiệt và (b) đồng kết tủa



Hình 2: Ảnh FE-SEM của vật liệu CoFe2O4 ở pH 12 được chế tạo bằng phương pháp (a) thủy nhiệt và (b) đồng kết tủa

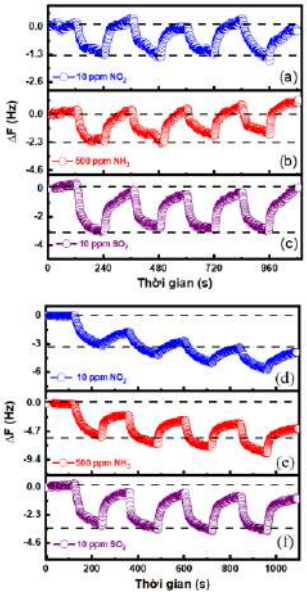
Phân bố kích thước và đỉnh phân bố của các hạt nano $CoFe_2O_4$ đã chế tạo được biểu diễn trong Bảng 1. Các kết quả chỉ ra sự phát triển hạt không đồng đều trong môi trường thủy nhiệt. Trong khi, bước nung ở nhiệt độ cao ngoài không khí thúc đẩy quá trình kết tinh và tái sắp xếp cấu trúc, đồng thời giới hạn sự phát triển kích thước hạt của các mẫu được tổng hợp từ phương pháp đồng kết tủa. Đồng thời, môi trường oxy hóa trong quá trình nung có thể dẫn đến sự chuyển hóa một phần ferrite sang pha α-Fe_2O_3 ở nhiệt độ cao. Dựa trên các phân tích hình thái (Hình 2) và cấu trúc có thể thấy ở pH 12 các mẫu $CoFe_2O_4$ chế tạo được có độ kết tinh cao nhất đối với cả hai phương pháp chế tạo và tỷ lệ α-Fe_2O_3 ít nhất đối với mẫu chế tạo từ phương pháp đồng kết tủa nói riêng.

Như vậy, qua kết quả khảo sát XRD và FE-SEM có thể kết luận các hạt nano $CoFe_2O_4$ đã được chế tạo thành công bằng hai phương pháp thủy nhiệt và đồng kết tủa. Các mẫu CFO12H và CFO12C được sử dụng để khảo sát và so sánh đặc trưng hấp phụ khí độc.

Bảng 1. Phân bố kích thước hạt của các mẫu đã chế tạo

Ký hiệu	Phân bố (nm)	Đỉnh phân bố (nm)
CFO8H	5-40	20
CFO10H	5-60	27
CFO12H	5-40	22
CFO8C	6-30	17
CFO10C	8-24	17
CFO12C	8-28	17

Khảo sát đặc tính hấp phụ khí thông qua tín hiệu cảm biến kiểu thay đổi khối lượng



Hình 3: Đường cong đáp ứng – hồi phục lặp lại của cảm biến (a-c) CFO12H và (d-f) CFO12C đối với các khí NO_2 NH_3, SO_2

Để kiểm tra khả năng hấp phụ khí của vật liệu CFO các chu kì đóng/mở khí N_2/(N_2:khí mục tiêu) được thực hiện liên tiếp sau nhiều chu kì. Hình 3 biểu diễn đường cong đáp ứng – hồi phục của các cảm biến QCM phủ vật liệu CFO12 đối với 10 ppm NO_2, SO_2 và 500 ppm NH_3. Có thể thấy, các đường cong thu được khi khảo sát liên tiếp 4 chu kì từng khí có hình dạng giống hệt nhau khi hấp phụ và giải hấp các khí mục tiêu, cho thấy khả năng nhận biết, hấp phụ mục tiêu và tái sử dụng nhiều lần của vật liệu. Sau mỗi chu kì, đối với cả ba khí, vật liệu CFO12H có xu hướng giải hấp phụ để trở về đường cơ sở tốt hơn so với CFO12C. Hơn nữa, cả 2 vật liệu đều có xu hướng giải hấp phụ tốt nhất với SO_2 (Hình 5c, f). Giá trị trung bình của độ dịch tần số cảm biến khi tiếp xúc với SO_2, NO_2 và NH_3 đối với cảm biến CFO12H/CFO12C lần lượt là 3,10 Hz/2,79 Hz, 2,48 Hz/1,60 Hz và 5,00 Hz/2,56 Hz. Sử dụng công thức (2) xác định được khối lượng CFO12H hấp phụ là 49,29 ng/cm^2 (SO_2); 28,31 ng/cm^2 (NO_2); 45,19 ng/cm^2 (NH_3). Kết quả thu được với CFO12C tương ứng là là 54,77 ng/cm^2 (SO_2); 43,73 ng/cm^2 (NO_2); 88,34 ng/cm^2 (NH_3). Để so sánh hiệu suất hấp phụ khí của các cảm biến, nhóm nghiên cứu xác định thông qua tỷ số giữa khối lượng khí hấp phụ và khối lượng vật liệu cảm nhận. Kết quả cho thấy, hiệu suất hấp phụ của CFO12H/CFO12C đối với SO_2, NO_2 và NH_3 lần lượt là 0,233 ‰/0,310 ‰; 0,134 ‰/0,248 ‰ và 0,214 ‰/0,501 ‰. Kết quả

này cho thấy vật liệu CFO12C hấp phụ tốt hơn so với CFO12H.

KẾT LUẬN

Nghiên cứu này đã chỉ ra có thể tổng hợp hạt nano $CoFe_2O_4$ từ phương pháp hóa đơn giản. Trong đó phương pháp thủy nhiệt có độ tinh khiết và kết tinh cao hơn. Tuy nhiên, kích thước và phân bố hạt đối với phương pháp đồng kết tủa nhỏ hơn. Thử nghiệm đặc trưng nhạy khí cho thấy vật liệu nano $CoFe_2O_4$ (cả hai phương pháp) có khả năng hấp phụ tốt nhất đối với SO_2, tiếp theo là NO_2 và cuối cùng là NH_3. Hơn nữa, các hạt nano CFO chế tạo từ phương pháp thủy nhiệt có khả năng tái hấp phụ và lặp lại tốt hơn. Tuy nhiên, ở cùng nồng độ và khí mục tiêu, hiệu suất hấp phụ khí của các hạt nano chế tạo từ phương pháp đồng kết tủa cao hơn so với phương pháp thủy nhiệt.

Lời cảm ơn: Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển khoa học và công nghệ Quốc gia (NAFOSTED) trong đề tài mã số 103.02-2021.16.

Tài liệu tham khảo

1. A. Šutka and K. A. Gross, Sensors Actuators B Chem., 222, 95–105 (2016).
2. T.V. Nguyen et al Mater. Res. Bull., 134, 2020, 111087 (2021).
3. F.B. Elehinafe, E.A. Aondoakaa, A.F. Akinyemi, O. Agboola, and O.B. Okedere, Heliyon, 10, 11, e32428 (2024).
4. Vinh Thanh Nguyen et al., J. Sci. Transp. Technol., 1–8 (2022).
5. X. Hu, Y. Gui, Y. Liu, L. Xu, L. Ran, and X. Chen, Vacuum, 193, 110506 (2021).
6. B. Liang, W. Li, Q. Ren, C. Zhu, and J. Li, Results Phys., 42, 105978 (2022).
7. M.R. Zare et al., Desalin. Water Treat., 317, 100219 (2024).
8. H. Rahbar, S.D. Ashrafi, K. Taghavi, and J. Jaafari, Desalin. Water Treat., 272, 290–302, (2022).
9. A. Nasiri, M. Malakootian, and N. Javid, Desalin. Water Treat., 248, 134–148, (2022).
10. N.D. Hoang, V. Van Cat, M.H. Nam, V.N. Phan, L.A. Tuan, and N. Van Quy, Sensors Actuators A Phys., 295, 696–702 (2019).
11. G. Sauerbrey, Zeitschrift für Phys., 155, 2, 206–222 (1959).
12. B. Srikanth, G. Prakash, and A. Sathya, J. Alloys Compd., 1017, 179083 (2025).
13. E. Ranjith, R. Jayaprakash, M.S. Seehra, T. Prakash, and S. Kumar, J. Phys. Chem. Solids, 74, 7, 943–949 (2013).
14. H.L. Andersen, C. Granados-miralles, K.M. Ø. Jensen, and M. Saura-mu, ACS Nano Nano, 18, 9852–9870 (2024).

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VÀ TÍNH CHẤT CỦA VẬT LIỆU $SrFe_{11,8}Ni_{0,2}O_{19}$

Trần Thị Việt Nga[1], Nguyễn Vũ Minh Sơn[2,*], Tống Minh Thắng[3], Trần Vũ Diễm Ngọc[2], Trần Quang Đạt[4], Nguyễn Tuấn Linh[4], Đỗ Thị Hồng[5], Nguyễn Văn Duy[2]

[1]Khoa Vật liệu điện tử và linh kiện, Trường Vật liệu, Đại học Bách Khoa Hà Nội, Số 01 Đại Cồ Việt, Bạch Mai, Hà Nội
[2]Khoa Kỹ thuật Vật Liệu, Trường Vật liệu, Đại học Bách Khoa Hà Nội, Số 01 Đại Cồ Việt, Bạch Mai, Hà Nội
[3]Khoa Vật lý kĩ thuật, Đại học Bách Khoa Hà Nội, Số 01 Đại Cồ Việt, Bạch Mai, Hà Nội
[4]Bộ môn Vật lý, Trường Đại học Kỹ thuật Lê Quý Đôn, Số 236, Hoàng Quốc Việt, Nghĩa Đô, Hà Nội
[5]Khoa Vật lý Kỹ thuật và Công nghệ nano, Trường Đại học Công nghệ, Đại học Quốc gia Hà Nội

*Email: son.nvm217248@sis.hust.edu.vn

Tóm tắt:

Trong nghiên cứu này, vật liệu nano từ tính $SrFe_{11,8}Ni_{0,2}O_{19}$ đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp sol-gel. Cấu trúc tinh thể và hình thái học của vật liệu được xác định phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) và hiển vi điện tử quét (SEM), cho thấy sự hình thành pha tinh thể đặc trưng với cấu trúc lục giác thuộc nhóm không gian $P6_3/mmc$. Các hạt cấu trúc lục giác với kích thước hạt trung bình trong khoảng 50-150 nm. Tính chất hấp thụ sóng điện từ của vật liệu được đánh giá bằng máy phân tích mạng vector trong dải tần số 2-18 GHz. Mẫu $SrFe_{11,8}Ni_{0,2}O_{19}$ cho thấy tổn hao phản xạ cực đại đạt -43,3 dB ở 11,0 GHz tại bề dày 2,5 mm và băng hấp thụ 8,72 GHz (9,28-18 GHz) ở bề dày 1,5 mm. Việc pha tạp Ni^{2+} vào vị trí của Fe^{3+} đã cải thiện đáng kể hiệu suất hấp thụ sóng của vật liệu so với mẫu $SrFe_{12}O_{19}$ đơn thuần, gợi mở tiềm năng ứng dụng trong việc phát triển các vật liệu hấp thụ sóng điện từ hiệu quả và bền vững hơn.

Từ khóa: Ni, $SrFe_{12}O_{19}$, vật liệu composite, hấp thụ sóng.

GIỚI THIỆU

Sự phát triển nhanh chóng của công nghiệp hóa và hiện đại hóa trong những thập niên gần đây kéo theo sự gia tăng mạnh mẽ về mật độ và số lượng thiết bị điện tử - viễn thông. Điều này dẫn đến một trong những thách thức đáng quan tâm là ô nhiễm sóng điện từ, vốn có thể ảnh hưởng tiêu cực đến hiệu suất vận hành của thiết bị điện tử, các hệ thống radar, truyền thông không dây, cũng như sức khỏe con người trong môi trường tiếp xúc liên tục với bức xạ điện từ tần số cao. Do đó, việc nghiên cứu và phát triển vật liệu hấp thụ sóng điện từ có hiệu suất cao, ổn định nhiệt, quy trình tổng hợp đơn giản và khả năng tái sử dụng đang trở thành một hướng đi cấp thiết và đầy tiềm năng [1-4].

$SrFe_{12}O_{19}$ có cấu trúc lục giác với nhóm không gian $P6_3/mmc$, gồm 64 ion trong một ô đơn vị và 11 vị trí bất đối xứng khác nhau, góp phần tạo nên các đặc tính điện - từ ưu việt [5, 6]. Tuy nhiên, để nâng cao hiệu suất hấp thụ sóng, đặc biệt là mở rộng khả năng hấp thụ trong dải tần số 2-18 GHz, các nghiên cứu gần đây đã tập trung vào việc biến tính SFO thông qua pha tạp ion kim loại chuyển tiếp như Ni^{2+}, Co^{2+} hoặc Zn^{2+} vào mạng tinh thể [7]. Trong đó, Ni^{2+} có bán kính ion gần với Fe^{3+} nên dễ dàng thay thế trong mạng tinh thể mà ít thay đổi cấu trúc, đồng thời gây biến đổi mật độ trạng thái điện tử và cấu trúc vùng năng lượng, thay đổi tương tác siêu trao đổi Fe-O-Fe và nâng cao tổn hao từ. Việc pha tạp Ni^{2+} vào ferrite lục giác cho thấy không chỉ cải thiện khả năng hấp thụ ánh sáng khả kiến [8] mà còn có tiềm năng nâng cao tổn hao điện môi và tổn hao từ, qua đó mở rộng khả năng hấp thụ sóng điện từ.

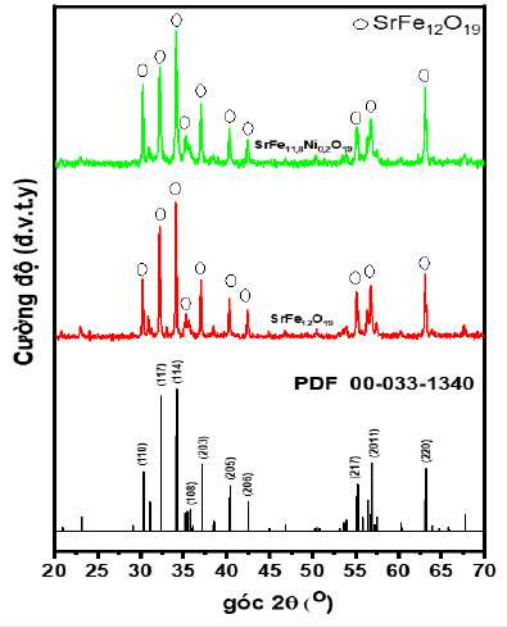
Nghiên cứu này tập trung vào việc tổng hợp vật liệu $SrFe_{12}O_{19}$ và các mẫu pha tạp Ni^{2+} với công thức $SrFe_{11,8}Ni_{0,2}O_{19}$ bằng phương pháp sol-gel. Các mẫu được khảo sát cấu trúc tinh thể, hình thái bề mặt, tính chất từ và khả năng hấp thụ sóng điện từ. Mục tiêu của nghiên cứu là làm rõ ảnh hưởng của hàm lượng Ni pha tạp đến hiệu suất hấp thụ sóng, từ đó đề xuất hướng phát triển vật liệu hấp thụ sóng điện từ hiệu quả, có tiềm năng ứng dụng thực tế cao.

THỰC NGHIỆM

Dung dịch nồng độ 1 M của các muối nitrate chứa Fe^{3+}, Sr^{2+} và Ni^{2+} được pha theo tỉ lệ (Fe^{3+} + Ni^{2+})/Sr^{2+} = 11,5, thêm axit citric (tỉ lệ 1: 3) làm chất tạo phức, khuấy ở 80 °C đến khi tạo gel nâu đỏ. Gel được sấy 110 °C trong 24 h, sau đó nung sơ bộ 450 °C trong 2 h để loại bỏ tạp hữu cơ còn lại. Cuối cùng, mẫu được nung thiêu kết ở 950 °C trong 5 h, rồi nghiền mịn để thu nhận được hạt. Các hệ vật liệu được chế tạo trong nghiên cứu này là $SrFe_{12}O_{19}$ và $SrFe_{11,8}Ni_{0,2}O_{19}$.

Cấu trúc tinh thể của các mẫu được xác định bằng XRD (Siemens D5000, CuKα, λ = 1,54056 Å). Hình thái bề mặt và kích thước hạt quan sát bằng FE-SEM (JEOL JSM 7600F), trong khi đặc tính từ được đo bằng VSM (Lakeshore 7410) với từ trường tới 10 kOe để khảo sát độ từ dư, độ kháng từ và từ hóa bão hòa. Khả năng hấp thụ sóng được khảo sát trên các mẫu vòng xuyến có đường kính trong 3,04 mm, đường kính ngoài 7 mm và với các bề dày khác nhau. Các mẫu này được chế tạo từ hỗn hợp gồm 35 % vật liệu phân tán trong parafin, thông qua quá trình nung chảy, trộn và nghiền cơ học. Các mẫu sau đó được đo trên VNA, PNA-X N5242A, Keysight, để xác định ma trận tán xạ và tính hệ số tổn hao phản xạ dựa trên phương pháp Nicosol-Ross-Weir và lý thuyết đường truyền.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

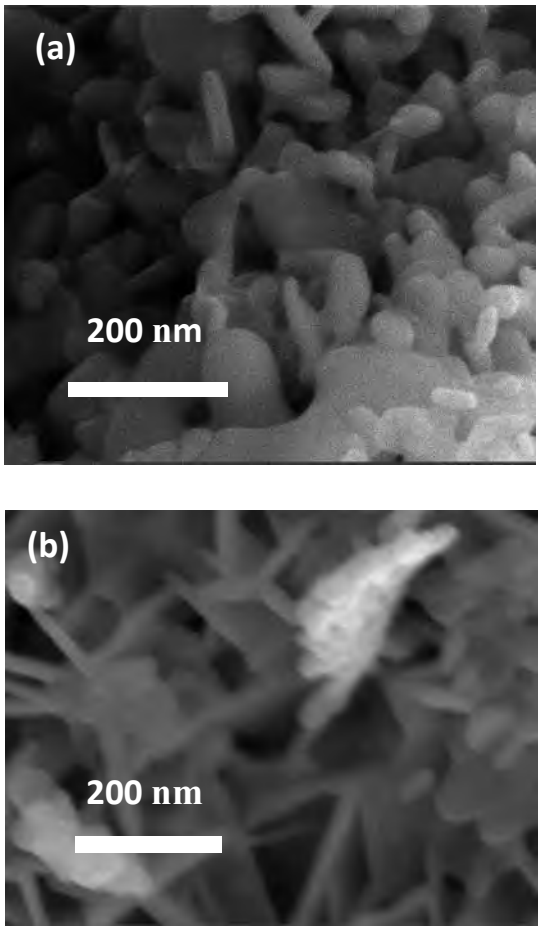


Hình 1: Giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu $SrFe_{12}O_{19}$ và $SrFe_{11,8}Ni_{0,2}O_{19}$.

Hình 1 là giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu sau khi nung ở 950 °C. Các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng cho pha chính $SrFe_{12}O_{19}$ xuất hiện tại các góc nhiễu xạ 30,03°, 30,9°, 32,03°, 36,74° và 62,85° lần lượt tương ứng với các mặt tinh thể (110), (008), (107), (203) và (220) (PDF # 00-033-1340). Các đỉnh nhiễu xạ có cường độ lớn trong các mẫu hexaferrite cho thấy độ kết tinh cao của các hạt nano. Hơn nữa với việc không quan sát thấy đỉnh nhiễu xạ của pha nào khác chứng tỏ các mẫu chế tạo được hoàn toàn đơn pha. Bảng 1 là hằng số mạng *a* và *c* của các mẫu. Hằng số mạng tăng nhẹ theo hàm lượng Ni^{2+}, phản ánh sự giãn mạng do Ni^{2+} (0,69 Å) thay thế Fe^{3+} (0,64 Å) và xu hướng này phù hợp với các nghiên cứu trước [8].

Bảng 1. Các hằng số mạng tinh thể của các mẫu.

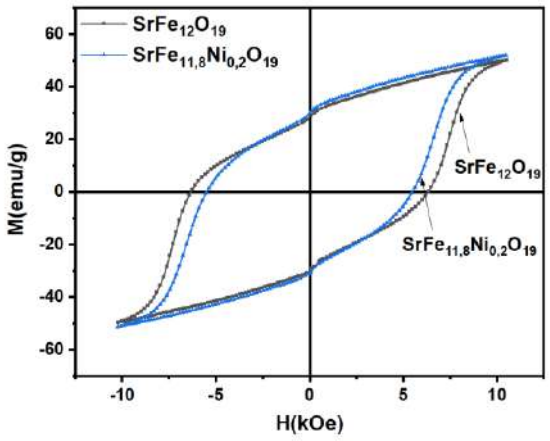
	a (Å)	*c* (Å)	*V* (Å^3)
$SrFe_{12}O_{19}$	5,88	23,05	690,17
$SrFe_{11,8}Ni_{0,2}O_{19}$	5,89	23,07	693,12



Hình 2: Ảnh SEM của các mẫu (a) $SrFe_{12}O_{19}$ và (b) $SrFe_{11,8}Ni_{0,2}O_{19}$

Ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) của các mẫu được thể hiện trong Hình 2. Kết quả cho thấy, các mẫu gồm các hạt có cấu trúc lục giác dạng đĩa và dạng cầu, các hạt phân bố không đồng đều. Kích thước các hạt nằm trong khoảng 50-150 nm.

Ảnh hưởng của pha tạp Ni^{2+} đến tính chất từ của các mẫu được thể hiện ở Hình 3. Các mẫu thể hiện tính chất từ cứng. Khi pha tạp Ni, lực kháng từ của mẫu giảm 13,6 % so với mẫu không pha tạp. Sự giảm của lực kháng từ khi pha tạp Ni^{2+} có thể do sự phát triển kích thước của các hạt $SrFe_{12}O_{19}$ và sự phân bố không đồng đều giữa hai loại hạt dạng đĩa và dạng cầu (Hình 2). Tuy nhiên, từ độ bão hòa M_s của các mẫu khi pha tạp Ni tăng 3,6 % so với mẫu không pha tạp. Sự thay thế Fe^{3+} bởi Ni^{2+} trong mạng tinh thể làm giảm tương tác siêu trao đổi và độ bất đối xứng năng lượng từ, dẫn đến tăng mômen từ.



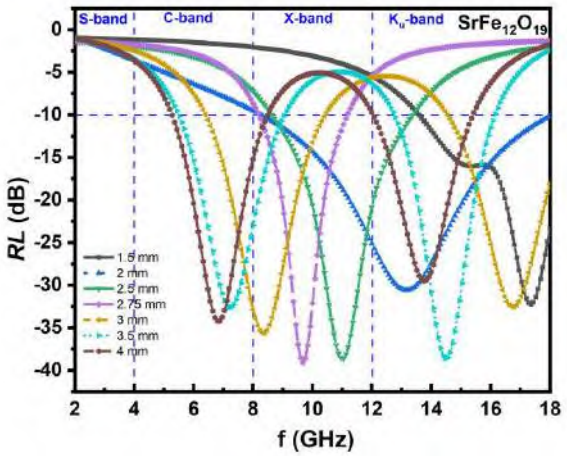
Hình 3: Đường cong từ trễ ở nhiệt độ phòng của mẫu $SrFe_{12}O_{19}$ và $SrFe_{11,8}Ni_{0,2}O_{19}$

Bảng 2: Thông số từ tính của các mẫu

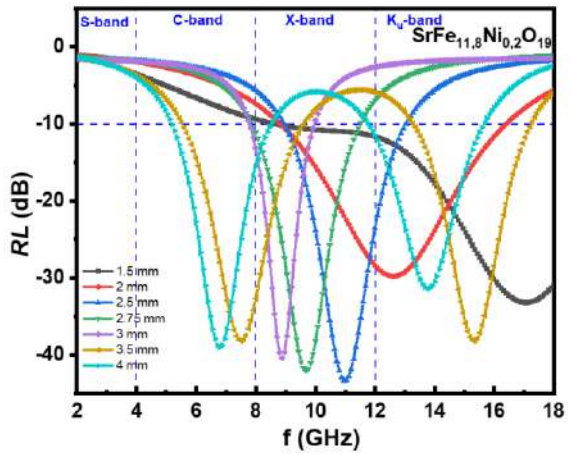
	H_c (kOe)	M_s (emu/g)	M_r (emu/g)
$SrFe_{12}O_{19}$	6,32	50,24	29
$SrFe_{11,8}Ni_{0,2}O_{19}$	5,46	52,07	30,2

Đường cong tổn hao phản xạ của mẫu $SrFe_{12}O_{19}$ và $SrFe_{11,8}Ni_{0,2}O_{19}$ ở các độ dày khác nhau trong dải tần số từ 2-18 GHz được biểu diễn ở Hình 4 và 5. Khi tăng độ dày, đỉnh hấp thụ cực đại dịch chuyển về phía tần số thấp, phù hợp với cơ chế cộng hưởng λ/4. Tổn hao phản xạ (RL) đã được nghiên cứu trên dải tần 2-18 GHz với độ dày vật liệu hấp thụ từ 1,5-4,0 mm. Để ứng dụng thực tế, giá trị RL dưới -10 dB (tương ứng với > 90 % hấp thụ sóng điện từ tới) thường được yêu cầu. Như thể hiện trong Hình 4 và Hình 5, các mẫu $SrFe_{12}O_{19}$ và $SrFe_{11,8}Ni_{0,2}O_{19}$ đáp ứng tiêu chuẩn này trên nhiều dải tần số.

Đối với mẫu $SrFe_{12}O_{19}$, giá trị tổn hao phản xạ đạt cực đại là -39,1 dB tại tần số 9,68 GHz ứng với bề dày mẫu 2,75 mm. Băng tần số hấp thụ hiệu quả tốt nhất với mẫu $SrFe_{12}O_{19}$ có độ rộng 9,6 GHz (từ 8,4-18 GHz) ở bề dày 2,0 mm. Dải tần số hấp thụ hiệu quả này gần như bao phủ băng X và bao phủ hoàn toàn băng Ku. Đối với mẫu $SrFe_{11,8}Ni_{0,2}O_{19}$, vật liệu thể hiện khả năng hấp thụ điện từ rất mạnh. Khi ở bề dày 2,5 mm, giá trị tổn hao phản xạ cực đại đạt -43,3 dB tại 11,0 GHz. Khi giảm bề dày xuống 1,5 mm, mẫu lại đạt được băng hấp thụ hiệu quả rộng 8,72 GHz (từ 9,28-18 GHz), bao phủ gần trọn dải X và toàn bộ dải Ku. Đặc tính này phản ánh sự phối hợp giữa cộng hưởng từ tự nhiên đã được điều chỉnh nhờ pha tạp Ni^{2+}, phân cực do khuyết tật và dòng xoáy ở tần số cao, tạo ra cơ chế hấp thụ đa chiều và ổn định.

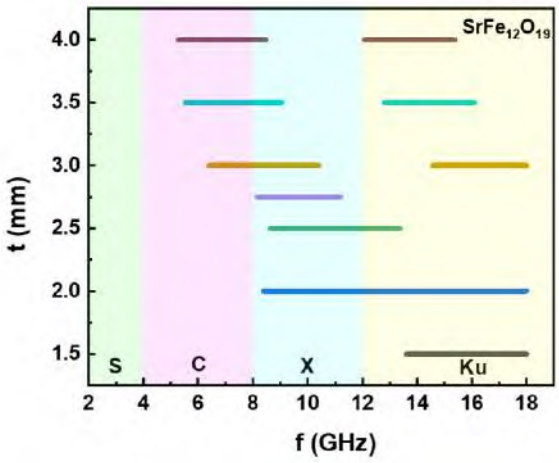


Hình 4: Đường cong tổn hao phản xạ của mẫu $SrFe_{12}O_{19}$

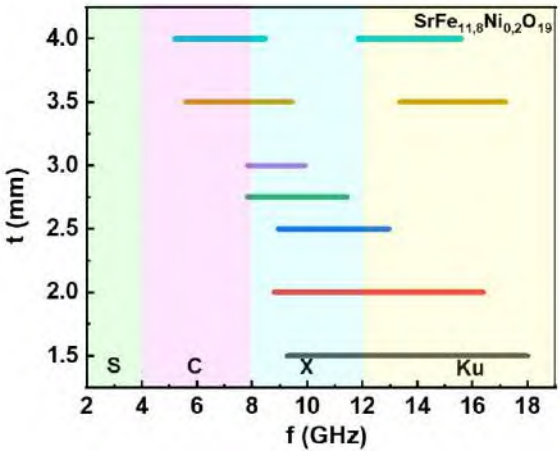


Hình 5: Đường cong tổn hao phản xạ của mẫu $SrFe_{11,8}Ni_{0,2}O_{19}$

So sánh hai vật liệu cho thấy sự pha tạp Ni^{2+} giúp tăng cường độ sâu hấp thụ, minh chứng qua giá trị cực đại -43,3 dB so với -39,1 dB ở mẫu nguyên gốc. Điều này xuất phát từ việc Ni^{2+} tạo thêm cơ chế tổn hao từ và làm tăng cường cộng hưởng vào vùng tần số cao hơn. Hơn nữa sự thay thế một phần ion Fe^{3+} bằng Ni^{2+} đòi hỏi cơ chế bù trừ điện tích, dẫn đến hình thành các khuyết tật cation hoặc oxy trong mạng. Những khuyết tật này làm thay đổi mạnh mẽ tương tác siêu trao đổi giữa các ion tại vị trí B của cấu trúc ferrite, từ đó điều chỉnh đồng thời cả hằng số điện môi và độ từ thẩm. Kết quả là sự phù hợp trở kháng giữa vật liệu và không khí được cải thiện, giúp năng lượng sóng điện từ đi vào vật liệu dễ dàng hơn và bị tiêu tán hiệu quả hơn. Ảnh hiển vi điện tử cũng cho thấy các hạt ở mẫu pha tạp Ni^{2+} có hình lục giác dạng đĩa rõ rệt, diện tích bề mặt lớn và biên hạt sắc nét hơn so với mẫu không pha tạp. Kiểu hình thái này làm tăng mật độ các vị trí phân cực và khuyết tật, từ đó nâng cao khả năng phân tán và tiêu hao năng lượng vi sóng.



Hình 6: Dải tần số hấp thụ hiệu quả của mẫu $SrFe_{12}O_{19}$.



Hình 7: Dải tần số hấp thụ hiệu quả của mẫu $SrFe_{11,8}Ni_{0,2}O_{19}$.

Tuy nhiên, về độ rộng băng, mẫu $SrFe_{12}O_{19}$ lại cho phổ bao phủ rộng hơn, kéo xuống đến 8,4 GHz, trong khi mẫu pha tạp Ni^{2+} chỉ bắt đầu hiệu quả từ 9,28 GHz. Sự pha tạp Ni^{2+} không chỉ nâng cao cường độ hấp thụ (độ sâu của tổn hao phản xạ), mà còn mở rộng đáng kể dải hấp thụ hiệu quả với lớp mỏng hơn. Đây là lợi thế lớn trong thực tế, vì các ứng dụng công nghệ cao hiện nay thường yêu cầu lớp phủ hấp thụ mỏng, nhẹ nhưng vẫn đảm bảo che chắn điện từ trên dải tần rộng.

KẾT LUẬN

Trong nghiên cứu này, các mẫu $SrFe_{12}O_{19}$ và $SrFe_{11,8}Ni_{0,2}O_{19}$ đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp sol-gel và nung thiêu kết, thu được cấu trúc lục giác đặc trưng. Sự pha tạp Ni^{2+} tạo ra khuyết tật mạng và thay đổi vi cấu trúc hạt, dẫn đến giảm lực kháng từ, tăng từ độ bão hòa và đặc biệt cải thiện đáng kể khả năng hấp thụ vi sóng. So với mẫu $SrFe_{12}O_{19}$, mẫu $SrFe_{11,8}Ni_{0,2}O_{19}$ thể hiện hiệu suất cao hơn với giá trị RL cực đại -43,3 dB ở 11 GHz tại bề dày 2,5 mm và dải hấp thụ hiệu quả đạt 8,72 GHz ở bề dày 1,5 mm. Kết quả này khẳng định vai trò của pha tạp Ni^{2+} thay thế cho Fe^{3+} trong việc nâng cao hiệu quả hấp thụ sóng điện từ. Những kết quả này chứng minh tiềm năng ứng dụng của $SrFe_{11,8}Ni_{0,2}O_{19}$ như là vật liệu hấp thụ sóng điện từ hiệu quả, tạo tiền đề cho các nghiên cứu trong tương lai.

Lời cảm ơn: Nghiên cứu này được tài trợ bởi Đại học Bách khoa Hà Nội (HUST) trong đề tài mã số T2024-TĐ-008.

Tài liệu tham khảo

1. T.T. Viet Nga, N.T. Lan, T.T. Loan, T.Q. Dat, Journal of Science: Advanced Materials and Devices, 9, 3, 100758 (2024).
2. M. Praveen, R. Hari Krishna, E.V. Bhavya, B. Choudhury, B.M. Nagabhushana, Ceramics International, (2025).
3. S. Ren, et al., Ceramics International, 51, 8, 10184-10192 (2025).
4. Z. Yan, et al., Chemical Engineering Journal, 519, 165016 (2025).
5. P.T. Tho, et al., Ceramics International, 50, 22, 46683-46694 (2024).
6. C. Granados-Miralles, P. Jenuš, Journal of Physics D: Applied Physics, 54, 30, 303001 (2021).
7. P. Kuruva, P. Reddy Matli, B. Mohammad, S. Reddigari, S. Katlakunta, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 382, 172-178 (2015).
8. Z. Irshad, et al., Results in Physics, 42, 106006 (2022).

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VÀ TÍNH CHẤT CỦA VẬT LIỆU ZnO/$NiFe_2O_4$

Trần Thị Việt Nga[2], Tống Minh Thắng[1,*], Đinh Thị Tho[1], Tô Thanh Loan[2], Nguyễn Anh Đức[3]

[1]Khoa Vật lý kỹ thuật, Đại học Bách khoa Hà Nội, Số 01 Đại Cồ Việt, Bạch Mai, Hà Nội
[2]Khoa Vật liệu điện tử và linh kiện, Trường Vật liệu, Đại học Bách khoa Hà Nội, Số 01 Đại Cồ Việt, Bạch Mai, Hà Nội
[3]Khoa Kỹ thuật vật liệu, Trường Vật liệu, Đại học Bách khoa Hà Nội, Số 01 Đại Cồ Việt, Bạch Mai, Hà Nội

*Email: Thang.tm206746@sis.hust.edu.vn

Tóm tắt:

Nghiên cứu chế tạo và khảo sát tính chất của vật liệu nano composite ZnO/$NiFe_2O_4$ với mục tiêu ứng dụng trong lĩnh vực quang xúc tác xử lý môi trường. Hệ vật liệu được tổng hợp theo phương pháp thủy nhiệt hai bước là ZnO/$NiFe_2O_4$ với tỷ lệ mol Zn^{2+}/Ni^{2+} = 1; 1,5 và 2. Kết quả XRD cho thấy sự hình thành các pha tinh thể đặc trưng với kích thước hạt nano. Ảnh SEM khẳng định hình thái học đa dạng. Tính chất từ được khảo sát bằng VSM cho thấy $NiFe_2O_4$ có tính chất từ mềm, trong khi các mẫu composite có mômen từ bão hòa giảm dần theo hàm lượng ZnO. Kết quả phổ UV-Vis và tính toán năng lượng vùng cấm cho thấy vật liệu composite mở rộng khả năng hấp thụ ánh sáng từ vùng tử ngoại sang khả kiến, đặc biệt mẫu R-2 đạt phổ hấp thụ rộng nhất (250-800 nm). Các kết quả thu được cho thấy vật liệu ZnO/$NiFe_2O_4$ có tiềm năng ứng dụng trong xử lý nước thải nhờ khả năng hấp thụ ánh sáng tốt, cấu trúc nano ổn định và khả năng thu hồi nhờ tính chất từ.

Từ khóa: ZnO/$NiFe_2O_4$, vật liệu composite, quang xúc tác.

GIỚI THIỆU

Hiện nay, tình trạng ô nhiễm nguồn nước, đặc biệt từ nước thải công nghiệp chứa các hợp chất hữu cơ khó phân hủy như chất nhuộm màu đang trở thành một thách thức nghiêm trọng đối với môi trường sống và sức khỏe con người. Trong khi các phương pháp xử lý truyền thống thường không đủ hiệu quả hoặc đòi hỏi chi phí cao, phương pháp xử lý bằng quang xúc tác - sử dụng các vật liệu bán dẫn để tạo phản ứng oxy hóa khử dưới ánh sáng - đang nổi lên như một hướng tiếp cận thân thiện môi trường, chi phí thấp và tiềm năng ứng dụng cao [1].

Có nhiều vật liệu quang xúc tác đã được nghiên cứu trong đó nổi bật là vật liệu ZnO với ưu điểm chi phí thấp, không độc hại và hiệu quả hấp thụ quang cao so với các vật liệu khác [2]. Tuy nhiên, hiệu suất xúc tác của vật liệu ZnO vẫn còn nhiều hạn chế đặc biệt là trong vùng ánh sáng khả kiến do vùng cấm rộng (3,37 eV) và tốc độ tái tổ hợp nhanh của các cặp điện tử-lỗ trống làm giảm hiệu suất xúc tác, ngoài ra ZnO còn dễ bị ăn mòn hóa trong quá trình phản ứng kéo dài [3][4][5]. Trong khi đó, $NiFe_2O_4$ nổi lên như một vật liệu hấp dẫn nhờ có đặc tính từ, ổn định nhiệt tốt và vùng cấm hẹp (~1,7 eV), giúp hấp thụ hiệu quả ánh sáng khả kiến. Nhược điểm chính của $NiFe_2O_4$ là khả năng tạo cặp điện tử - lỗ trống không cao, dẫn đến hiệu suất xúc tác quang bị hạn chế [6][7].

Khi kết hợp hai vật liệu này lại với nhau, có thể tận dụng ưu điểm của cả hai, tăng khả năng hấp thụ ánh sáng và cải thiện hiệu quả quang xúc tác xử lý nước thải. Còn có thể thu hồi vật liệu sau khi sử dụng do đặc tính từ của vật liệu $NiFe_2O_4$.

THỰC NGHIỆM

Hệ vật liệu ZnO/$NiFe_2O_4$ (hệ R) được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt hai bước:

- *Bước 1.* Tổng hợp $NiFe_2O_4$: Trộn dung dịch $Ni(NO_3)_2$ và $Fe(NO_3)_3$ theo tỷ lệ mol 1:2, điều chỉnh pH~13 bằng NaOH, sau đó thủy nhiệt ở 180 °C trong 12 giờ. Sản phẩm được lọc rửa và sấy khô.

- *Bước 2.* Tạo composite ZnO/$NiFe_2O_4$: Phân tán hạt $NiFe_2O_4$ đã được chế tạo vào dung dịch $Zn(NO_3)_2$ với các tỷ lệ mol Zn^{2+}/Ni^{2+} = 1; 1,5 và 2, thêm chất hoạt hóa bề mặt PEG-400, thủy nhiệt ở 160 °C trong 6 giờ. Cuối cùng, sản phẩm được lọc rửa và sấy khô.

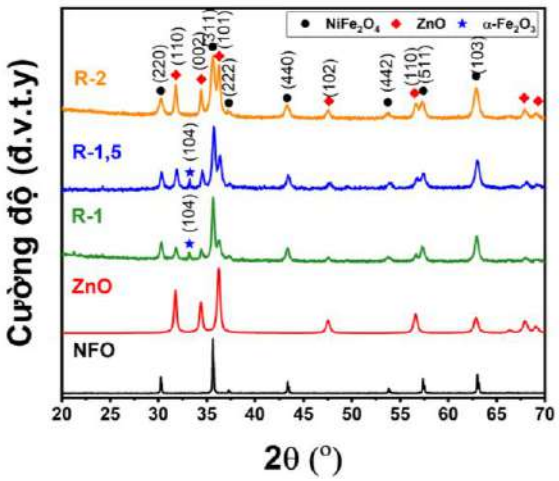
Bảng 1: Tỷ lệ Zn^{2+}/Ni^{2+} của các mẫu hệ R

	NFO	ZnO	R-1	R-1,5	R-2
Zn^{2+}/Ni^{2+}	0/1	1/0	1/1	1,5/1	2/1

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Hình 1 là giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu hệ R, kết quả mẫu NFO có sự xuất hiện các đỉnh đặc trưng của vật liệu $NiFe_2O_4$ cho thấy mẫu NFO được chế tạo hoàn toàn đơn pha $NiFe_2O_4$ có hệ mạng lập phương tâm diện thuộc nhóm không gian Fd-3m. Tương tự, mẫu ZnO được chế tạo hoàn toàn đơn pha

ZnO có mạng tinh thể Wurtzite thuộc nhóm không gian P63mc. Giản đồ nhiễu xạ tia X của ba mẫu R-1; R-1,5 và R-2 cho thấy có sự xuất hiện của pha $NiFe_2O_4$, chứng tỏ pha $NiFe_2O_4$ được hình thành trong bước thủy nhiệt đầu tiên và được duy trì sau bước thủy nhiệt thứ hai.



Hình 1: Giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu NFO; ZnO; R-1; R-1,5 và R-2

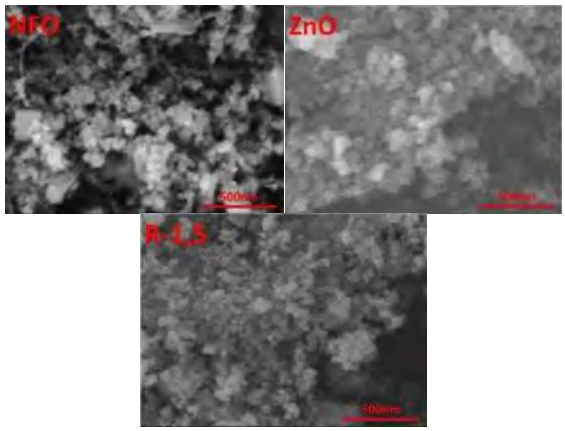
Ngoài ra, các đỉnh nhiễu xạ tương ứng với pha ZnO cấu trúc Wurtzite tại các vị trí 2θ ~ 31,8° (100); 34,4° (002); 36,3° (101); 47,5° (102) và 56,6° (103), với cường độ tăng dần so với các đỉnh của pha $NiFe_2O_4$ từ mẫu R-1,5 đến R-2, trong khi cường độ đỉnh nhiễu xạ rất nhỏ ở mẫu R-1. Điều này cho thấy khi tăng tỉ lệ mol Zn^{2+}/Ni^{2+}, lượng ZnO được tạo thành tăng lên đáng kể, do sự kết tinh tốt hơn của ZnO ở bước thủy nhiệt thứ hai. Đáng chú ý, trong mẫu R-1 và R-1,5 xuất hiện một đỉnh yếu tại 2θ ~ 35,6°, tương ứng với mặt phẳng (104) của pha không mong muốn α-Fe_2O_3, có thể hình thành do quá trình oxy hóa không hoàn toàn trong điều kiện thủy nhiệt. Tuy nhiên, pha α-Fe_2O_3 không còn xuất hiện ở mẫu R-2, cho thấy đã chế tạo thành công hệ vật liệu ZnO/$NiFe_2O_4$ chỉ gồm hai pha ZnO và $NiFe_2O_4$.

Bảng 2: Kích thước (nm) tinh thể (*D*) của các mẫu hệ R

	R-1	R-1,5	R-2
$D_{NiF_2O_4}$	17,91	18,13	17,61
D_{ZnO}	25,95	25,58	26,32
$D_{\alpha-F_2O_3}$	-	28,00	-

Kích thước tinh thể của các mẫu được thể hiện trong Bảng 2. Kích thước tinh thể của pha $NiFe_2O_4$ trong tất cả các mẫu không có sự thay đổi nhiều, đạt từ 17,40 nm đến 18,13 nm. Tương tự, kích thước tinh thể của pha ZnO trong các mẫu đạt từ 25,58 nm đến 26,74 nm. Kích thước tinh thể của pha α-Fe_2O_3 tính được tại mẫu R-1,5 đạt 28 nm.

Hình 2 là ảnh chụp SEM của các mẫu NFO; ZnO và R-1,5. Mẫu NFO có các hạt với kích thước nhỏ phân bố từ 20-30 nm, trong quá trình thủy nhiệt, một phần các đám hạt kết tụ với nhau và tạo thành hình dạng bát giác đặc trưng cho vật liệu $NiFe_2O_4$ kích thước hạt trung bình 200 nm. Mẫu ZnO cho thấy các hạt có kích thước nhỏ, được phân bố đồng đều từ 40-60 nm. Đối với mẫu R-1,5 có sự xuất hiện của các hạt nhỏ với kích thước khoảng 20 nm và các hạt bát giác lớn có thể là vật liệu $NiFe_2O_4$, các hạt lớn hơn với kích thước hạt khoảng 60 nm có thể là ZnO. Nhìn chung, hệ vật liệu được chế tạo có kích thước nhỏ, phù hợp cho các ứng dụng cần diện tích bề mặt lớn như trong cảm biến khí hoặc dễ phân tán trong dung dịch như các ứng dụng về quang xúc tác.

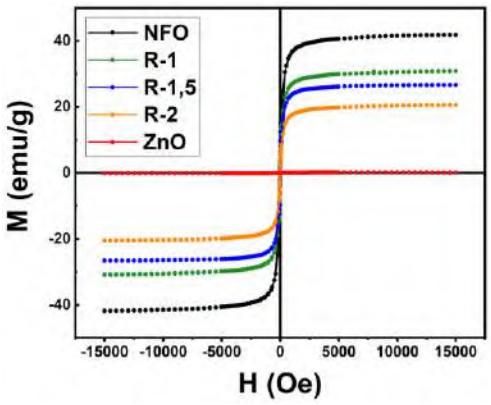


Hình 2: Ảnh chụp SEM của mẫu NFO; ZnO và R-1,5

Hình 3 là đường cong từ trễ ở nhiệt độ phòng của các mẫu NFO; ZnO; R-1; R-1,5; R-2 và các thông số *Hc* và *Ms* của các mẫu được liệt kê trong Bảng 3.

Kết quả cho thấy ZnO hoàn toàn không có tính từ với *Ms* = 0 emu/g và *Hc* = 0 Oe do Zn^{2+} có cấu hình $3d^{10}$, trong khi pherit $NiFe_2O_4$ thể hiện tính chất từ mềm với *Ms* = 41,9 emu/g và *Hc* = 29,5 Oe, phù hợp với cấu trúc spinel đảo. *Ms* của mẫu NFO đạt 41,9 emu/g. Khi tăng tỉ lệ pha ZnO, *Ms* giảm từ 30,9 emu/g ở mẫu R-1 xuống 26,6 emu/g ở mẫu R-1,5 và còn 20,6 emu/g trong mẫu R-2. Sự giảm của mômen từ có thể là do pha ZnO không từ tính làm suy giảm hàm lượng pha từ tính của mẫu composite ZnO/$NiFe_2O_4$. Bên cạnh đó, có thể do tồn tại diện tích mặt tiếp xúc giữa hai pha ZnO-$NiFe_2O_4$ trong các mẫu composite tạo ra các vùng lệch spin và khuyết tật oxy, làm gián đoạn liên kết siêu trao đổi Fe-O-Fe/Ni-O-Fe và do đó làm giảm mômen từ [8].

Ở vùng lệch spin này, các vectơ spin không còn song song với hướng từ hóa mà bị nghiêng lệch, dẫn đến từ tính không bão hòa, giảm độ bão hòa và độ dư từ so với các hạt từ tính $NiFe_2O_4$ riêng lẻ.



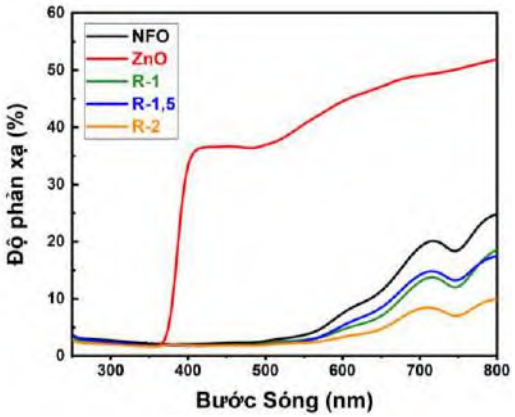
Hình 3: Đường cong từ trễ của các mẫu NFO; ZnO; R-1; R-1,5 và R-2

Lực kháng từ *Hc* của các mẫu composite có xu hướng giảm từ 30,0 Oe đến 24,9 Oe khi tăng hàm lượng pha ZnO từ 1 đến 2. Ở mẫu R-1 có *Hc* = 30 Oe cao hơn giá trị *Hc* của $NiFe_2O_4$ nguyên chất là 29,5 Oe, điều này có thể giải thích bằng cơ chế ghim chặt đômen xuất hiện tại bề mặt tiếp xúc của hai pha ZnO-$NiFe_2O_4$ [9]. Do các khuyết tật cấu trúc và ứng suất do sự tương thích sai khác mạng tinh thể giữa ZnO và $NiFe_2O_4$ tạo thêm hàng rào năng lượng cản trở chuyển động miền từ, làm tăng *Hc*. Khi tỉ lệ ZnO gia tăng trong mẫu R-1,5 và R-2, diện tích bề mặt tiếp xúc ZnO-$NiFe_2O_4$ tiếp tục tăng lên, đồng thời tỷ lệ $NiFe_2O_4$ có từ tính giảm xuống dẫn đến *Hc* giảm lần lượt xuống 27,6 Oe ở mẫu R-1,5 và đạt 24,9 Oe trong mẫu R-2 nhờ giảm năng lượng dị hướng hiệu dụng và giảm tương tác giữa các hạt $NiFe_2O_4$. Như vậy, sự gia tăng pha ZnO không chỉ làm giảm mômen từ do pha loãng khối lượng và tăng vùng lệch spin, mà còn xuất hiện hiện tượng ghim chặt đômen, dẫn đến *Hc* có giá trị cao hơn so với $NiFe_2O_4$ ở mẫu R-1 nhưng giảm dần khi tiếp tục tăng tỷ lệ ZnO.

Bảng 3: Lực kháng từ và mômen từ bão hòa của các mẫu hệ R

	NFO	ZnO	R-1	R-1,5	R-2
Hc	29,5	0	30	27,6	24,9
Ms	41,9	0	30,9	26,6	20,6

Tính chất quang của vật liệu được khảo sát thông qua phổ phản xạ thu được từ phép đo UV-Vis, với kết quả thể hiện trong Hình 4 đối với các mẫu NFO, ZnO, R-1, R-1,5 và R-2. Ta thấy, mẫu ZnO tinh khiết, đỉnh hấp thụ mạnh ở khoảng 380 nm. Nhỏ hơn bước sóng này độ phản xạ gần 0 %. Lớn hơn bước sóng này, độ phản xạ của vật liệu tăng do tán xạ hạt. Ngược lại, mẫu NFO có độ phản xạ rất thấp < 5 % trong dải bước sóng rộng từ 250-550 nm. Ở dải bước sóng trên 550 nm, độ phản xạ tăng lên. Các mẫu vật liệu composite R-1; R-1,5 và R-2 có phổ phản xạ tương đối giống mẫu NFO. Tuy nhiên, trong dải bước sóng trên 550 nm bắt đầu thấy có sự thay đổi, khi tăng lệ Zn^{2+} trong hệ vật liệu, độ phản xạ của mẫu bắt đầu giảm xuống. Mẫu R-2 có tỉ lệ ZnO cao hơn, phổ phản xạ cho thấy đây là mẫu có khả năng hấp thụ ánh sáng mạnh nhất trên toàn dải từ 250-800 nm. Hiện tượng này do tương tác dị thể mạnh mẽ giữa hai pha bán dẫn. Cụ thể, khi hàm lượng ZnO tăng, các hạt $NiFe_2O_4$ có xu hướng phân tán tốt hơn và tiếp xúc hiệu quả hơn với pha ZnO, từ đó làm tăng diện tích bề mặt tiếp xúc và thúc đẩy sự hình thành tiếp xúc dị thể loại II [40]. Trong tiếp xúc dị thể loại II, hai chất bán dẫn được ghép nối sao cho đáy vùng dẫn của chất bán dẫn thứ nhất nằm thấp hơn so với chất thứ hai, đồng thời đỉnh vùng hóa trị của chất thứ nhất cao hơn so với chất thứ hai. Kết quả là khi hai vật liệu tiếp xúc, điện tử và lỗ trống sẽ tách rời, điện tử di chuyển về phía bán dẫn có đáy vùng dẫn thấp hơn, trong khi lỗ trống di chuyển về bán dẫn có đỉnh vùng hóa trị cao hơn. Cấu hình này tạo ra hiệu ứng phân tách điện tử - lỗ trống hiệu quả, giảm khả năng tái kết hợp điện tử - lỗ trống và kéo dài thời gian sống của các hạt tải. Tiếp xúc dị thể này không chỉ tạo ra hiệu ứng phân tách e^-/h^+ hiệu quả, mà còn hình thành các mức năng lượng trung gian trong vùng cấm do các khuyết tật mạng O, đóng vai trò mở rộng phổ hấp thụ về vùng ánh sáng nhìn thấy. Ngoài ra, sự phân tán đồng đều của ZnO cũng góp phần làm giảm hiệu ứng phản xạ hay tán xạ ngược, góp phần làm giảm độ phản xạ tổng thể.



Hình 4: Phổ phản xạ của các mẫu NFO; ZnO; R-1; R-1,5 và R-2

Bề rộng vùng cấm quang (*Eg*) của vật liệu được tính toán dựa trên phương pháp đạo hàm, dẫn xuất từ phương trình Kubelka-Munk [10], kết quả tính toán được liệt kê trong Bảng 4. Năng lượng vùng cấm của mẫu ZnO xác định được là *Eg* = 3,28 eV, năng lượng vùng cấm của mẫu NFO là *Eg* = 1,61 eV. Các mẫu R-1; R-1,5; R-2 xác định được năng lượng vùng cấm là *Eg* = 1,61 eV ở mẫu R-1 và *Eg* = 1,62 eV ở cả mẫu R-1,5 và mẫu R-2. Hệ vật liệu $ZnO/NiFe_2O_4$ có năng lượng vùng cấm tương đương với năng lượng vùng cấm của mẫu NFO. Nguyên nhân chính là do phổ hấp thụ thường chịu sự chi phối bởi pha có năng lượng vùng cấm nhỏ hơn. Do đó, tín hiệu hấp thụ chủ yếu phản ánh từ $NiFe_2O_4$, khiến giá trị *Eg* đo được trùng với pha này.

Bảng 4: Năng lượng vùng cấm của các mẫu hệ R

	NFO	ZnO	R-1	R-1,5	R-2
Eg	1,61	3,28	1,61	1,62	1,62

KẾT LUẬN

Trong bài báo này, chúng tôi chế tạo thành công hệ vật liệu nano composite $ZnO/NiFe_2O_4$ bằng phương pháp thủy nhiệt. Mẫu $NiFe_2O_4$ đơn pha có cấu trúc hạt hình cầu và bát giác, kích thước trung bình lần lượt khoảng 20-30 nm và ~200 nm. Mẫu thể hiện tính chất từ mềm với mômen từ bão hòa 41,9 emu/g và lực kháng từ 29,5 Oe. Năng lượng vùng cấm 1,61 eV. Mẫu ZnO đơn pha thu được có kích thước hạt khoảng 40-60 nm, phi từ tính, với năng lượng vùng cấm 3,28 eV. Phổ hấp thụ quang của hệ mở rộng từ vùng tử ngoại sang vùng khả kiến (250-800 nm), trong đó mẫu R-2 cho phổ rộng nhất do hình thành tiếp xúc dị thể loại II giữa hai pha ZnO và $NiFe_2O_4$. Năng lượng vùng cấm của các mẫu dao động từ 1,61-1,62 eV. Những kết quả đạt được chứng minh tiềm năng của hệ vật liệu $ZnO/NiFe_2O_4$ trong các ứng dụng quang - điện tử và xử lý môi trường, đồng thời tạo nền tảng cho các nghiên cứu mở rộng trong tương lai.

Lời cảm ơn: Công trình này được thực hiện với sự hỗ trợ đề tài NAFOSTED mã số 103.02-2023.60.

Tài liệu tham khảo

1. Z. Mirzaeifard, Z. Shariatinia, M. Jourshabani, S. M. Rezaei Darvishi, Ind. Eng. Chem. Res., 59, 36, 15894-15911 (2020).
2. S.L.H. Andrew Mills, J. Photochem. Photobiol., 12, 296, 346-347 (1997).
3. Ü. Morkoc, H. Özgür, Wide Bandgap Light Emitting Materials And Devices Liquid Phase Epitaxy of Electronic, Optical and Optoelectronic Materials, Wiley, Hoboken (2009).
4. K. Choi, T. Kang, S. G. Oh, Mater. Lett., 75, 240-243 (2012).
5. C.B. Ong, L.Y. Ng, A.W. Mohammad, Renew. Sustain. Energy Rev., 81,, 536-551 (2018).
6. H. Soni, R. Acevedo, S. Obad, B. Kumar, E3S Web Conf., 588, 02012 (2024).
7. J. Liu, H. Yang, X. Xue, Powder Technol., 355, 708-715 (2019).
8. S. Mitra, K. Mandal, P. Anil Kumar, J. Magn. Magn. Mater., 306, 2, 254-259 (2006).
9. J.C. Maurya, P.S. Janrao, A.A. Datar, N.S. Kanhe, S.V. Bhoraskar, V.L. Mathe, J. Magn. Magn. Mater., 412, 164-171 (2016).
10. C.T. Nguyen, N.L. Pham, T.T. Nguyen, D.T. Do, T.L.A. Luu, Phase Transitions, 94, 9, 651-666 (2021).

ẢNH HƯỞNG CỦA TẠP CuO ĐẾN TÍNH CHẤT ĐIỆN CỦA GỐM KHÔNG CHÌ TRÊN CƠ SỞ KNN

Lê Trần Uyên Tú[1,*], Vũ Thị Thu Thương[1,2], Trần Thành Văn[1], Lê Thị Liên Phương[1], Dụng Thị Hoài Trang[1], Võ Thanh Tùng[1]

[1]Khoa Điện, Điện tử & Công nghệ vật liệu, Trường Đại học Khoa học Huế, Đại học Huế, Số 77 Nguyễn Huệ, Phường Thuận Hóa, Thành phố Huế
[2]Trường THPT Nguyễn Bỉnh Khiêm, huyện Chư Sê, Tỉnh Gia Lai

*Email: tuletranuyen@hueuni.edu.vn

Tóm tắt:

Gốm $(K_{0,41}Na_{0,59})(Nb_{0.94}Sb_{0.06})O_3$ + x %kl CuO (KNNS + x Cu, $0 \le x \le 0,1$) được chế tạo bằng phương pháp truyền thống có cải tiến. Sự ảnh hưởng của CuO đến nhiệt độ thiêu kết, cấu trúc pha, hình thái bề mặt và tính chất áp điện của gốm $(K_{0,41}Na_{0,59})(Nb_{0,94}Sb_{0,06})O_3$ (KNNS) đã được nghiên cứu chi tiết. Kết quả thực nghiệm cho thấy việc pha tạp CuO đã cải thiện vi cấu trúc của gốm KNNS, đồng thời tạp CuO đã làm "cứng hoá" hệ vật liệu nền thông qua việc giảm tổn hao điện môi (tanδ) và tăng cường đáng kể hệ số phẩm chất cơ học (Q_m). Ngoài ra, việc pha tạp CuO đã cải thiện tính chất áp điện ở nhiệt độ thiêu kết thấp. Gốm KNNS đạt được các tính chất điện khá tốt với k_p = 0,32, k_t = 0,34, ε_r= 978, tanδ = 0,023, P_r = 15 μC/cm^2 và E_c = 4,50 kV/cm ở nhiệt độ thiêu kết là 1050 °C và hàm lượng CuO là 0,075 %kl, cho thấy gốm KNNS là ứng cử viên đầy hứa hẹn cho các ứng dụng siêu âm.

Từ khóa: Vật liệu không chì, KNN, tạp CuO.

GIỚI THIỆU

Hiện nay, các họ gốm không chì trên nền $(Na_xK_{1-x})NbO_3$(KNN), $Bi_{0,5}(Na_{0,8}K_{0,2})_{0,5}TiO_3$ (BNKT) và $BaTiO_3$ [1-3] được biết đến là các nhóm vật liệu thân thiện với môi trường đầy triển vọng. Trong đó, gốm trên nền KNN đã thu hút sự quan tâm đáng kể của các nhà khoa học và là một trong những vật liệu gốm được nghiên cứu nhiều nhất do các tính chất cơ điện đầy hứa hẹn của chúng, như nhiệt độ Curie cao (T_C > 420 °C), hệ số liên kết cơ điện cao (k_p > 0,4), hằng số áp điện cao (d_{33} > 200 pC/N)[1, 4, 6].

Tuy nhiên, những khó khăn trong quá trình tổng hợp gốm trên nền KNN liên quan chặt chẽ đến tính dễ bay hơi của các ion natri và kali trong quá trình thiêu kết ở nhiệt độ cao, khiến gốm chế tạo được khó tạo đồng nhất thức và có đặc trưng điện không như mong đợi [5]. Do đó, việc nghiên cứu giải pháp làm giảm sự bay hơi của kim loại kiềm trong quá trình thiêu kết đóng vai trò quan trọng, ảnh hưởng đáng kể đến chất lượng của gốm đã chế tạo. Một trong những phương pháp đơn giản để giảm nhiệt độ thiêu kết là sử dụng các tạp có điểm nóng chảy thấp, chẳng hạn như ZnO, CuO, LiF, $BiFeO_3$, và Bi_2O_3 [8, 9], hoặc kết hợp các tạp chất với một thành phần khác của gốm nền KNN để tạo thành pha lỏng tại điểm eutectic, chẳng hạn như CuO-Pb và ZnO-Nb. Việc sử dụng các chất hỗ trợ thiêu kết này làm giảm đáng kể nhiệt độ thiêu kết, cải thiện mật độ sắp xếp hạt và cấu trúc vi mô của vật liệu thông qua sự hình thành pha lỏng trong quá trình thiêu kết làm tăng tính chất điện của gốm. Hơn nữa, các nghiên cứu gần đây cho thấy tạp CuO không những có thể làm giảm nhiệt độ thiêu kết của gốm trên cơ sở KNN mà còn tác động đến sự chuyển pha cấu trúc của vật liệu nền, dẫn đến sự điều chỉnh đồng thời nhiệt độ chuyển pha T_{R-O} và T_{O-T} về nhiệt độ phòng hình thành vùng biên pha tứ giác – mặt thoi (R-T) và tăng cường các tính chất điện của gốm trên nền KNN [10, 11]. Nhóm tác giả Wang và cộng sự đã công bố việc pha tạp 0,45 mol% CuO vào gốm $0,95Na_{0,5}K_{0,5}NbO_3$-$0,05LiSbO_3$ có thể đạt được mật độ tương đối cao 98,53 % ở nhiệt độ thiêu kết thấp 1060 °C, với tính áp điện nổi trội với d_{33} = 175 pC/N, k_p = 0,46 và hệ số phẩm chất cơ học (Q_m) = 41 [11].

Do đó, ở báo cáo này chúng tôi tập trung nghiên cứu ảnh hưởng của tạp CuO đến nhiệt độ thiêu kết và sự cải thiện tính chất điện hệ gốm không chì $(K_{0,41}Na_{0,59})(Nb_{0,94}Sb_{0,06})O_3$ (KNNS).

THỰC NGHIỆM

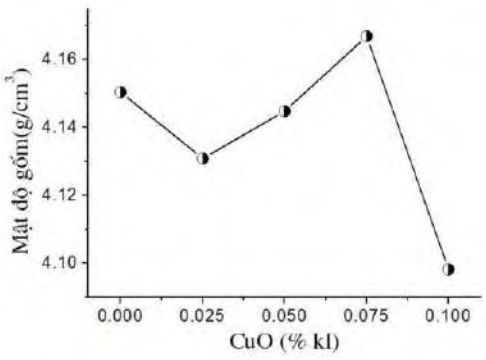
Gốm $(K_{0,41}Na_{0,59})(Nb_{0,94}Sb_{0,06})O_3$ + x %kl CuO (KNNS + x Cu, x = 0,0, 0,025, 0,05, 0,075 và 0,1) được tổng hợp bằng phương pháp truyền thống. Nguyên liệu ban đầu bao gồm K_2CO_3, Na_2CO_3, Sb_2O_3 và Nb_2O_5, với độ tinh khiết ≥ 99 %, được

nghiền trộn trong 20 giờ bằng máy nghiền hành tinh với bi ZrO_2 trong etanol và nung sơ bộ ở nhiệt độ 850 °C trong 3 giờ. Sau đó, tạp CuO với các tỉ lệ khối lượng (0, 0,025, 0,05, 0,075 và 0,1 %kl) lần lượt được thêm vào hỗn hợp thu được, tiếp tục nghiền trộn lần hai trong 20 giờ và ép với áp lực 1,5 T/cm^2 thành các mẫu dạng đĩa dày 1,5 mm và đường kính 12 mm. Các mẫu sau khi ép định hình được thiêu kết với tốc độ gia nhiệt 5 °C/phút đến nhiệt độ 1100 ^{o}C, lưu trong 4 giờ sau đó được làm nguội trong lò.

Cấu trúc tinh thể và hình thái bề mặt của các mẫu được kiểm tra bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD, D8 ADVANCE) và kính hiển vi điện tử quét (SEM, Hitachi S_4800). Mật độ của các mẫu được đo bằng phương pháp Archimedes. Tiếp theo, các mẫu gốm được phủ điện cực bạc trên hai bề mặt và nung ở 500 °C trong 15 phút để đo tính chất điện môi bằng máy đo trở kháng RLC (HIOKI 3532). Các tính chất sắt điện của gốm được kiểm tra bằng phương pháp Sawyer-Tower. Các mẫu sau đó được phân cực trong dầu silicon ở 60 °C với điện trường áp đặt 35 kV/cm trong 25 phút để đo các tính chất áp điện của chúng.

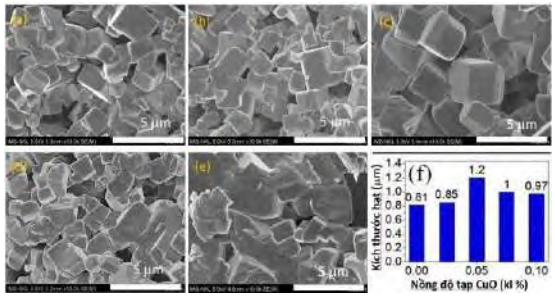
KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Kết quả tính mật độ gốm của các mẫu gốm KNNS + x Cu, x = 0,0; 0,025; 0,05; 0,075 và 0,1 được trình bày ở Hình 1. Kết quả ở Hình 1 cho thấy, tương ứng với nồng độ x của Cu tăng mật độ gốm của KNNS + x Cu thay đổi và đạt giá trị cực đại (4,17 g/cm^3) tại nồng độ x = 0,07 mol, sau đó giảm mạnh. Như vậy, có thể nhận định rằng tạp Cu đã ảnh hưởng đến mật độ gốm của vật liệu KNNS. Với x = 0,075 mol, gốm có mật độ lớn nhất.



Hình 1: Mật độ gốm KNNS + x Cu sau khi thiêu kết

Sự gia tăng mật độ gốm có thể do gốm được kết tinh tốt với kích thước hạt đồng đều và xếp chặt cùng với sự co ngót vì nhiệt trong quá trình thiêu kết. Kết quả này phù hợp với công bố của López-Juárez và cộng sự [5]. Hơn nữa, Zhang và cộng sự đã cho rằng sự tồn tại pha lỏng tại điểm eutectic của Cu-Nb ở 830 °C, có thể là điều kiện thuận lợi để gốm hình thành có hệ số xếp chặt cao và mật độ gốm lớn trong quá trình thiêu kết [6]. Kết quả về sự thay đổi mật độ gốm phù hợp với hình ảnh vi cấu trúc của gốm được biểu diễn ở Hình 2.



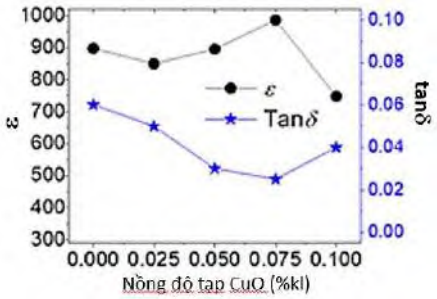
Hình 2: Ảnh SEM và phân bố kích thước hạt của gốm KNNS+ x Cu ở các giá trị x khác nhau: (a) 0,0, (b) 0,025,(c) 0,05, (d) 0,075, và (e) 0,10 và (f) kích thước hạt

Cấu trúc vi mô và hình thái bề mặt của gốm KNNS+xCu (x = 0,0; 0,025; 0,05; 0,075; và 0,1) được khảo sát bằng hiển vi điện tử quét (SEM), như thể hiện trong Hình 2. Kết quả cho thấy kích thước hạt tăng và độ rỗng giảm khi hàm lượng CuO tăng. Ở mẫu x = 0,075 (Hình 2d), các hạt gốm liên kết chặt chẽ, hầu như không xuất hiện lỗ rỗng, chứng tỏ vai trò của CuO như một chất hỗ trợ thiêu kết hiệu quả. Theo Hình 2f, kích thước hạt trung bình của hệ gốm dao động trong khoảng 0,81–1,2 µm, với phân bố hạt tập trung chủ yếu tại đỉnh của đường cong Gauss (Hình 2a–e). Khảo sát kích thước hạt cho thấy gốm chế tạo bằng phương pháp thiêu kết truyền thống đạt kích thước hạt nhỏ, phân bố đồng đều và mật độ cao. Mẫu KNNS + 0,075 kl% CuO thiêu kết ở 1050 °C có kích thước hạt lớn nhất (1,2 µm) và mật độ 4,66 g/cm³, được dự đoán sở hữu tính chất điện ưu việt.

Sự cải thiện cấu trúc vi mô của gốm có thể được giải thích dựa trên cơ chế tác động của chất hỗ trợ thiêu kết CuO. Kết quả này khẳng định CuO đã tối ưu hóa quá trình thiêu kết và cấu trúc vi mô, qua đó nâng cao mật độ của mẫu gốm, phù hợp với nhận định của Liu và cộng sự [7].

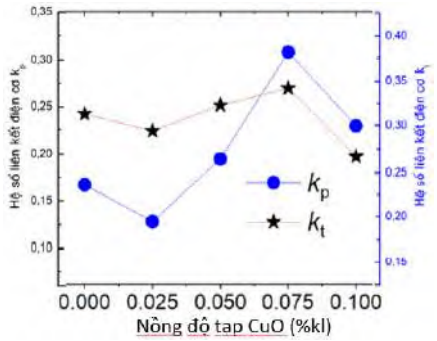
Sự phụ thuộc của hằng số điện môi (ε) và hệ số tổn hao điện môi (tanδ) của gốm KNNS + xCu (x = 0,0; 0,025; 0,05; 0,075; 0,1) được minh họa trong Hình 3. Kết quả cho thấy, khi hàm lượng CuO tăng từ 0 – 0,075, giá trị tanδ giảm dần và đạt cực tiểu 0,025 tại x = 0,075, sau đó tăng trở lại khi x vượt quá giá trị này. Sự suy giảm của tanδ ở giai đoạn đầu được cho là liên quan đến hiệu ứng "làm cứng" của CuO.

Cụ thể, sự tương đồng về bán kính ion giữa Cu^{2+} và các ion ở vị trí B (Nb^{5+}, Sb^{3+} hay Sb^{5+}) trong mạng tinh thể tạo điều kiện hình thành các lỗ khuyết oxy nhằm trung hòa điện tích, từ đó tăng cường mức độ "cứng" của vật liệu và giảm tổn hao điện môi.



Hình 3: Hằng số điện môi ε và tổn hao điện môi của gốm KNNS+ x Cu ở các giá trị x khác nhau

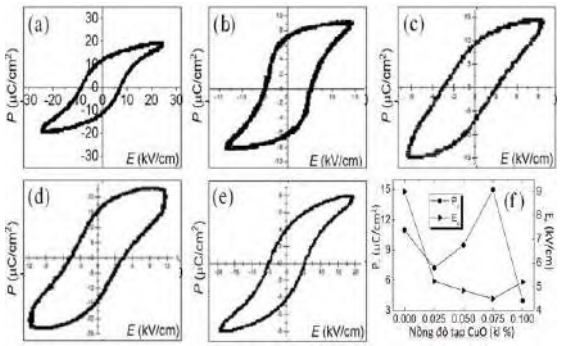
Đối với hằng số điện môi ε, giá trị ban đầu giảm nhẹ tại x = 0,023, sau đó tăng và đạt cực đại (~978) ở x = 0,075 trước khi giảm trở lại khi hàm lượng CuO tiếp tục tăng. Hiện tượng này có thể được giải thích bởi giới hạn hòa tan của ion Cu^{2+} trong nền KNNS; cụ thể, tại nồng độ 0,075 %kl CuO, vật liệu đạt mật độ tối ưu với cấu trúc vi mô dày đặc, từ đó biểu hiện tính chất điện môi vượt trội.



Hình 4: Hệ số liên kết điện cơ k_p và k_t của gốm KNNS+ x Cu ở các giá trị x khác nhau

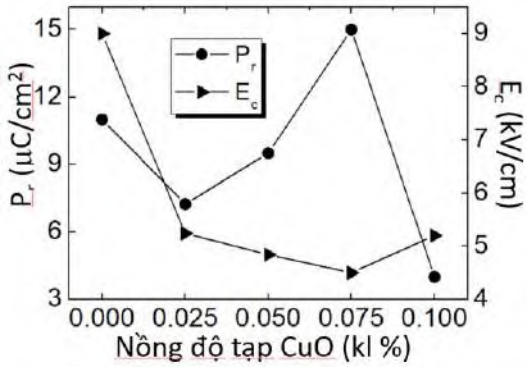
Các thông số áp điện của gốm KNNS + xCu với (x = 0,0; 0,025; 0,05; 0,075; 0,1) được thể hiện trong Hình 4 cho thấy, việc pha tạp CuO đã cải thiện đáng kể hệ số liên kết điện cơ k_p và k_t. Ở hàm lượng CuO thấp (0,025 %kl), giá trị k_p giảm nhẹ xuống 0,13 so với mẫu không pha tạp, do hiệu quả của chất hỗ trợ thiêu kết CuO chưa được phát huy, dẫn đến mật độ gốm thấp và hệ số liên kết điện cơ hạn chế. Khi hàm lượng CuO vượt quá 0,025 %kl, k_p và k_t tăng nhanh, đạt giá trị cực đại lần lượt 0,32 và 0,34 tại x = 0,075, trước khi giảm trở lại. Sự cải thiện này được cho là nhờ hiệu ứng phát triển kích thước hạt, giúp tăng hiệu suất phân cực do chuyển đổi miền dễ dàng [8, 9]. Ngoài ra, quá trình pha tạp CuO còn ảnh hưởng đến sự chuyển pha cấu trúc của gốm KNNS + xCu, điều chỉnh nhiệt độ chuyển pha $T_{O–T}$, qua đó tối ưu hóa hiệu suất phân cực ở nhiệt độ này để cải thiện các tính chất áp điện của chúng [10, 11].

Các đường trễ sắt điện của gốm KNNS + xCu (x = 0,0; 0,025; 0,05; 0,075; 0,1) được đo tại tần số 1 kHz và nhiệt độ phòng nhằm đánh giá ảnh hưởng của việc pha tạp CuO đến tính chất sắt điện (Hình 5). Kết quả cho thấy tất cả các mẫu đều có đặc trưng sắt điện điển hình, trong đó mức độ bão hòa trễ phụ thuộc rõ rệt vào hàm lượng CuO.



Hình 5. (a–e) Các đường trễ P–E của các mẫu KNNS+x Cu

Dựa vào các chu trình đường trễ thu được như ở Hình 5, sự phụ thuộc của điện trường kháng và phân cực dư của các mẫu gốm KNNS + xCu vào nồng độ tạp lần lượt được xác định và biểu diễn ở Hình 6. Mẫu KNNS + 0,025Cu cho thấy độ bão hòa trễ kém, với độ phân cực dư (P_r) thấp hơn 11 μC/cm² và trường kháng từ (E_c) cao hơn 9 kV/cm so với mẫu KNNS + 0,0Cu. Khi hàm lượng CuO vượt quá 0,025 %kl, giá trị P_r tăng nhanh, đạt cực đại 15,0 μC/cm² tại x = 0,075 trước khi giảm trở lại (Hình 5f). Trong khi đó, giá trị điện trường kháng E_c của hệ gốm có xu hướng giảm đáng kể khi đưa tạp CuO vào hệ nền KNNS. Điện trường kháng đạt giá trị cực tiểu là E_C = 4,50 kV/cm ứng với hàm lượng CuO 0,075 %kl sau đó tăng nhẹ cùng xu hướng gia tăng nồng độ tạp (Hình 5f). Đây cũng chính là cơ sở làm gia tăng đặc trưng điện cho hệ vật liệu KNNS + xCu; rằng là khi điện trường kháng càng giảm tức là độ linh động của các domain càng tăng, chúng dễ dàng được định hướng lại bởi điện trường ngoài làm tăng cường các thông số áp điện của vật liệu. Xu hướng biến thiên của các thông số sắt điện phù hợp với sự thay đổi của các tính chất điện môi và áp điện, cho thấy mối liên hệ chặt chẽ giữa các cơ chế này. Sự gia tăng P_r được lý giải bởi sự cải thiện mật độ và vi cấu trúc của gốm nhờ tác dụng hỗ trợ thiêu kết của CuO, từ đó tăng hiệu suất phân cực do sự quay của các domain trở nên dễ dàng hơn.



Hình 6. Phân cực dư P_r và điện trường kháng E_C của gốm KNNS+ x Cu ở các giá trị x khác nhau

Từ các kết quả ở trên có thể kết luận rằng tạp CuO bên cạnh việc đóng vai trò là chất hỗ trợ giảm nhiệt độ thiêu kết còn có khả năng làm cứng hoá vật liệu, cải thiện các đặc trưng điện của hệ gốm KNNS; mở ra cơ hội phát triển hệ vật liệu không chì trên nền KNN tiếp cận định hướng ứng dụng trong lĩnh vực siêu âm.

KẾT LUẬN

Gốm KNNS + xCu (x = 0,0–0,1) đã được chế tạo thành công bằng phương pháp phản ứng pha rắn truyền thống. Nghiên cứu đã phân tích chi tiết ảnh hưởng của CuO đến quá trình thiêu kết, hình thái bề mặt và các đặc trưng điện của vật liệu. Kết quả cho thấy, việc sử dụng CuO như một chất trợ thiêu kết có tác dụng rõ rệt trong việc nâng cao tính chất điện của gốm KNNS, qua đó mở rộng tiềm năng ứng dụng cho các thiết bị áp điện. Ở điều kiện thiêu kết 1050 °C và hàm lượng CuO 0,075 %kl, gốm KNNS đạt được các tính chất điện tổng thể tối ưu với k_p = 0,32, k_t = 0,34, ε = 978, $tan\delta$ = 0,023, P_r = 15,0 μC/cm^2 và E_C = 4,50 kV/cm, điều này cho thấy mẫu gốm KNNS + 0,075 Cu là một ứng cử viên cho các ứng dụng điện.

Lời cảm ơn: Chúng tôi xin chân thành cảm ơn Đề tài nghiên cứu Khoa học và công nghệ quốc gia "Nghiên cứu, chế tạo biến tử áp điện ứng dụng trong các thiết bị thủy âm-siêu âm" đã hỗ trợ kinh phí để thực hiện nghiên cứu này

Tài liệu tham khảo

1. Y. Cheng, S. Guan, Q. Wang, X. Wu, J. Xing, L. Jiang, Z. Tan, J.Zhu, J. Eur. Ceram. Soc, 44, 6978–6986 (2024).
2. P.D. Gio, L.D. Vuong, L.T.U. Tu, J. Mater. Sci.: Mater. Electron, 32, 13738–13747 (2021).
3. D.A. Tuan, V.T. Tung, L.D. Vuong, N.H. Yen, L.T.U. Tu, J. Electron. Mater, 47, 6297–6301 (2018).
4. A. Iacomini, S. Garroni, G. Mulas, S. Enzo, L. Cappai, M.Mureddu, C. Cau, Á. García, L. Pardo, Open. Ceram, 9, 100247 (2022).
5. R. López-Juárez, F. González-García, M.E. Villafuerte-Castrejón, J. Mater. Sci.: Mater. Electron, 27, 7369–7373 (2016).
6. L. Zhang, E. Martinez, A. Caro, X.-Y. Liu, M.J. Demkowicz, Modell. Simul. Mater. Sci. Eng, 21, 025005 (2013).
7. C. Liu, D.-Q. Xiao, J.-G. Wu, Z. Wang, F.-X. Li, T. Huang, J.-G. Zhu, Ferroelectrics. 458, 31–36 (2014)
8. D.A. Quang, L.D. Vuong, J. Science: Adv. Mater. Devices, 7,100436 (2022)
9. P.D. Gio, H.T.T. Hoa, J. Mater. Sci. Chem. Eng, 2, 20 (2014)
10. S.-J. Park, H.-Y. Park, K.-H. Cho, S. Nahm, H.-G. Lee, D.-H.Kim, B.-H. Choi, Mater. Res. Bull, 43, 3580–3586 (2008)
11. H. Wang, X. Zhai, J. Xu, C. Yuan, C. Zhou, J. Mater. Sci.: Mater. Electron, 24, 2469–2472 (2013)

STABILITY AND SELECTIVITY OF PART-PER-BILLION LEVEL NO_2 GAS SENSOR BASED ON SnO_2 NANOWIRES

Tran Nguyen Anh Quan, Nguyen Duc Hoa, Nguyen Van Duy, Nguyen Phu Hung, Nguyen Duc Chinh

School of Materials Science and Engineering - Hanoi University of Science and Technology (HUST), No. 1 Dai Co Viet, Bach Mai, Hanoi

*Email: tna.quan2201@gmail.com

Abtract

Rapid industrial growth and technological advancements in recent decades have resulted in increased urbanization, often at the expense of environmental health due to the emission of toxic gases. Consequently, the detection of trace concentrations of harmful gases using reliable techniques has become imperative. Among these gases, nitrogen dioxide (NO_2) is particularly targeted for detection due to its substantial prevalence and significant health risks. Herein, the gas sensor based on 1D structured SnO_2 material has been studied and fabricated by Chemical Vapor Deposition (CVD) method for the detection of NO_2. We demonstrated that the NO_2 gas sensing performance of the device was ultra-sensitive at low temperature. The obtained sensor (S8) shows an excellent response of 71000 for 25 ppm NO_2 gas at 100oC, and at low concentrations as 200 ppb, the sensor still shows an outstanding response of 109. Long-term stability is also an excellent feature of the sensor, S8 showed high repeatability after continuous months of testing towards 200 ppb at optimal temperature. Additionally, the sensor shows a high selectivity toward NO_2 over other reducing gases, such as C_2H_4, NH_3 and H_2. With those results, the S8 sensor shows a promising future for high-performance potentially hazardous gas detectors.

Keywords: SnO_2, Nanowires, Low-Temperature, Ultra-sensitive, NO_2.

INTRODUCTION

The presence of toxic gases in the environment poses a severe threat to both human health and ecological balance. Among these harmful gases, nitrogen dioxide (NO_2) stands out due to its significant prevalence and detrimental effects. NO_2 is predominantly produced through the combustion of fossil fuels in vehicles, industrial processes, and power generation [1, 2]. It is a major component of urban air pollution and smog, contributing to the degradation of air quality. Inhalation of NO_2 can lead to a variety of respiratory issues, including inflammation of the airways, reduced lung function, and increased susceptibility to respiratory infections and asthma [3, 4]. Long-term exposure is associated with the development of chronic respiratory diseases and cardiovascular problems [5].

The impact of NO_2 extends beyond human health, influencing environmental conditions. NO_2 plays a crucial role in the formation of ground-level ozone and fine particulate matter (PM2.5), both of which are harmful air pollutants [6]. Ground-level ozone can damage crops, other vegetation, and ecosystems, leading to decreased agricultural productivity and biodiversity loss. Additionally, NO_2 contributes to the phenomenon of acid rain, which negatively affects soil, water bodies, and plant life [7, 8].

So far there have been various types of gas sensors designed to monitor NO_2 such as electrochemical, solid electrolyte, surface acoustic wave and chemiresistive types [9, 10]. Among of them, chemiresistive gas sensors fabricated with metal oxide semiconductors including SnO_2 [11], ZnO [12], In_2O_3 [13], and WO_3 [14] have attracted a wide range of attentions because of their high response, easy fabrication and low cost. The sensing mechanism of chemiresistive gas sensors is based on the electrical conductance change during the process of target gas absorbed and desorbed on sensing materials [15]. Tin oxide (SnO_2) is a typical n-type metal oxide semiconductor with a wide band gap of 3.6 eV. Recently SnO_2 is widely applied in gas sensors, solar cells, photo catalysis. Particularly, when used for gas sensors, SnO_2 is considered as a good candidate for NO_2 monitoring owing to the wide band gap and high electrical conductivity [7].

Here, we prepare the SnO_2 based gas sensor by CVD method. Our results point out that the SnO_2 exhibited excellent response towards ppb-level NO_2 at low temperature. The sensor also exhibited

excellent selectivity over the contamination of NH_3, H_2, and C_2H_4.

EXPERIMENT

Synthesis of SnO_2 nanowires by CVD process

The SnO_2 nanowire sensors were directly grown on thermally oxidized silicon substrate using chemical vapor deposition method (CVD). In a typical procedure, pure Sn powders were placed on an Al_2O_3 boat as an evaporation source. The Pt-Au electrode was also placed in the center of the boat as shown in Fig. 1A. The experimental process consists of the following stages: (1) The quartz tube was evacuated to pressure of 10^{-2} Torr, and purged several times with high purity Ar gas with a flow rate of 300 sccm, then evacuated return to 10^{-2} Torr; (2) The furnace temperature was increased from room temperature to 750°C for 30 min.; (3) Soon after the furnace reached the synthesis temperature, oxygen gas (O_2) was introduced into the quartz tube with a flow rate of 0.5 sccm. The growth process was maintained for 8 min; (4) After finishing the growth process of SnO_2 nanowires the furnace was cooled down naturally to room temperature.

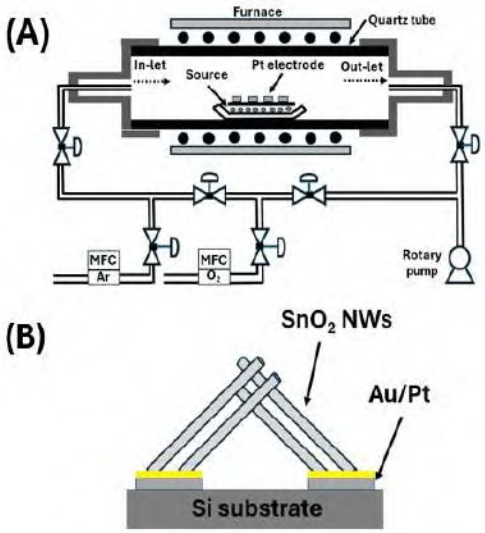


Figure 1. Schematic diagram of (A) the synthesis and (B) design of SnO_2 nanowires on Pt-Au electrodes.

Investigation of properties and characteristics of SnO_2 nanowires

The microstructures and morphologies of the as-synthesized SnO_2 nanowires were characterized by X-ray diffraction (XRD, D8 Advance, Brucker, Germany), scanning electron microscopy (SEM), and the gas sensing properties of the fabricated sensors were studied by measuring the change in resistance upon exposure to different gases of various concentrations. The response value of the sensor was determined by the ratio of R_g/R_a towards NO_2 gas, where R_a and R_g were the resistances of the sensor in air and target gas, respectively.

RESULTS AND DISCUSSION

A. *Morphology and characteristics*

To investigate the morphology, crystal structures and gas sensing properties of SnO_2 materials, some measurements as SEM, XRD, I-V and gas sensing characteristics were carried out.

SEM images of the SnO_2 nanowires is shown in Figure 2. As shown in Fig. 2, the SnO_2 material grown by CVD method has the nanowire structures deposited on the Pt-Au electrode. The length of the nanowires is a few micrometers. In our separate study, the SnO_2 nanowires is a single crystal.

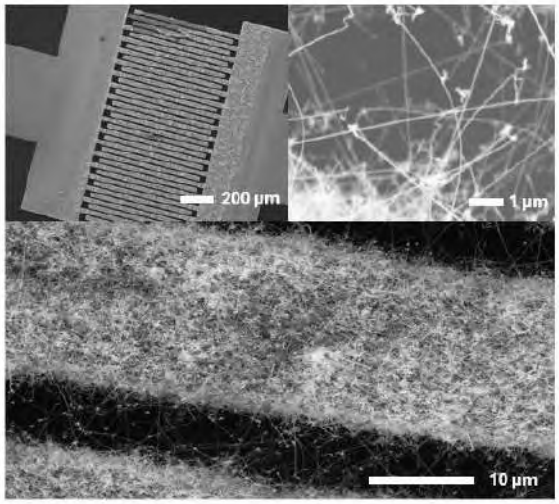


Figure 2. The SEM image of SnO_2 nanowires

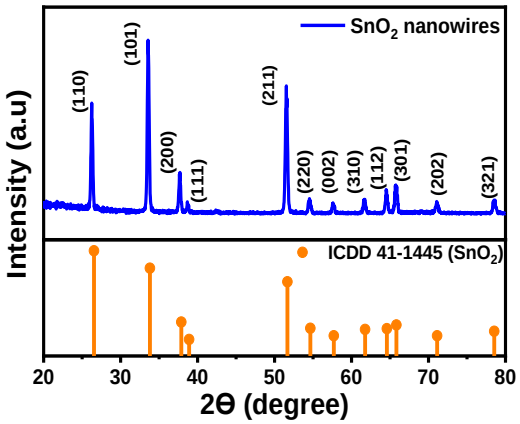


Figure 3. XRD patterns of the SnO_2 nanowires

The phase formation and crystal structure of the synthesized SnO_2 nanowires fabricated by CVD method and investigated by XRD are shown in Fig. 3. The XRD pattern of the as-synthesized SnO_2 nanowires observed in the pure SnO_2 aligns perfectly with the standard profiles of SnO_2 featuring a Rutile structure (ICDD 41-1445). The main peaks can be indexed to the (110), (101), (200), (111), (211), (220), (002), (310), (112), (301), (202), and (321) reflections (Fig. 3).

B. Gas sensing properties

Prior to exploring the gas-sensitive properties, we conducted an analysis of the *I-V* characteristics of the fabricated sensors. This involved examining the electrical behavior of SnO_2 nanowires across the working temperature range (50-200^{o}C). Different bias voltages ranging from −5 V to 5 V were applied between the Pt-Au electrodes during this investigation.

The *I-V* plot of the SnO_2 nanowire shows a linear dependence, which indicates the formation of an Ohmic contact between the Pt-Au electrode and the sensing material. In Fig. 4, the base resistance of the sensors decreases as the temperature rises from 50°C to 200°C. This phenomenon can be attributed to the thermal excitation of electrons from valence band to conduction. This means in the working temperature range, the dominant factor influencing the conduction change is thermal excitation energy. Ohmic contact is important in understanding the gas sensing mechanism because it ensures the change in sensor resistance upon exposure to analytic gas caused by the surface interaction between gas molecules and the sensing materials.

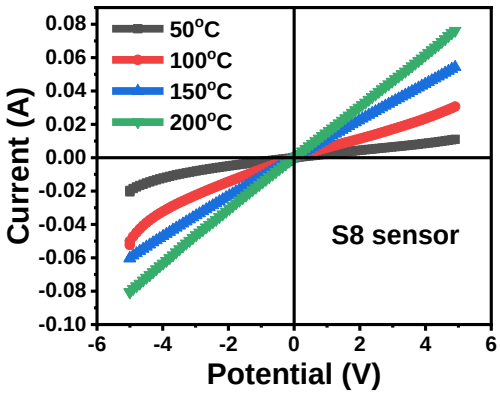


Figure 4. The current - voltage characteristics of SnO_2 nanowires

Fig. 5A shows the change in resistance of the sensor corresponding to NO_2 concentrations at optimal temperature. Notably, the S8 sensor exhibited an excellent response to 25 ppm NO_2 gas at 100^{o}C. Additionally, Fig. 5B showed the dependence of sensor response on NO_2 concentration, in which the S8 sensor exhibited a linear correlation between its response to NO_2 gas concentrations at various working temperatures. The highest response of the S8 sensor reached 71k when exposed to 25 ppm of NO_2 gas at 100^{o}C.

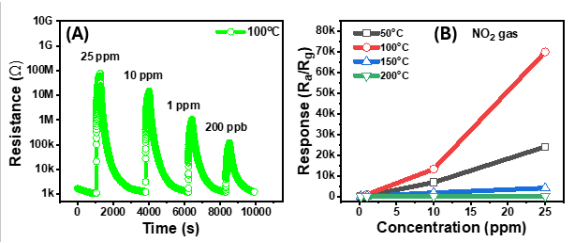


Figure 5. (A) The resistance of S8 sensor at various working temperatures; (B) sensor response as a function of the NO_2 concentration.

CONCLUSION

In this study, we successfully synthesized SnO_2 nanowires for NO_2 gas sensors. The morphology, crystal structure, electrical and gas sensitive properties of the fabricated sensors were investigated. The S8 sensor exhibited the best NO_2 sensing performance. The highest response of the S8 sensor reached the value of 71000 for 25 ppm NO_2 at 100 °C. The sensor exhibited a low detection of 200 ppb. These results showed the potential of the sensor for applications in detecting harmful gases.

Acknowledgements: This work was carried out with the support of Prof. Nguyen Duc Hoa, Associate Professor, Dr. Nguyen Van Duy and Associate Professor, Dr. Chu Manh Hung. In addition, there was also the help of Master, Nguyen Phu Hung.

References

1. R. Atkinson, Atmospheric chemistry of VOCs and NO_x, Atmos. Environ. 34, 2063-2101 (2000).
2. M. Guarnieri, J.R. Balmes, Outdoor air pollution and asthma, Lancet 383, 1581-1592 (2014).
3. A. Ahmadi, M. Abbaspour, R. Arjmandi, Z. Abedi, Air Quality Risk Index (AQRI) and its application for a megacity, Int. J. Environ. Sci. Technol. 12, 3773-3780 (2015).

4. K. Wetchakun, T. Samerjai, N. Tamaekong, C. Liewhiran, C. Siriwong, V. Kruefu, A. Wisitsoraat, A. Tuantranont, S. Phanichphant, Semiconducting metal oxides as sensors for environmentally hazardous gases, Sensors Actuators B Chem. 160, 580-591 (2011).

5. S. Kumar, V. Pavelyev, P. Mishra, N. Tripathi, P. Sharma, F. Calle, A review on 2D transition metal di-chalcogenides and metal oxide nanostructures based NO_2 gas sensors, Mater. Sci. Semicond. Process. 107, 104865 (2020).

6. M.A. Zaidan, N. Hossein Motlagh, P.L. Fung, D. Lu, H. Timonen, J. Kuula, J. V. Niemi, S. Tarkoma, T. Petaja, M. Kulmala, T. Hussein, Intelligent Calibration and Virtual Sensing for Integrated Low-Cost Air Quality Sensors, IEEE Sens. J. 20, 13638-13652 (2020).

7. N. Van Duy, D.T.T. Trang, D.T.T. Le, C.M. Hung, M. Tonezzer, H. Nguyen, N.D. Hoa, Enhancement of NH_3 gas sensing with Ag-Pt co-catalyst on SnO_2 nanofilm towards medical diagnosis, Thin Solid Films 767, 139682 (2023).

8. T.T. Nguyet, C.M. Hung, H.S. Hong, N.X. Thai, P.V. Thang, C. Thi Xuan, N. Van Duy, L. Thi Theu, D. Van An, H. Nguyen, J.Z. Ou, N.D. Chien, N.D. Hoa, Enhanced response characteristics of NO_2 gas sensor based on ultrathin SnS_2 nanoplates: Experimental and DFT study, Sensors Actuators A Phys. 115384 (2024).

9. A. Mirzaei, S.G. Leonardi, G. Neri, Detection of hazardous volatile organic compounds (VOCs) by metal oxide nanostructures-based gas sensors: A review, Ceram. Int. 42, 15119-15141 (2016).

10. S. Zhao, Y. Shen, P. Zhou, X. Zhong, C. Han, Q. Zhao, D. Wei, Design of Au@WO_3 core−shell structured nanospheres for ppb-level NO_2 sensing, Sensors Actuators B Chem. 282, 917-926 (2019).

11. G. Neri, S.G. Leonardi, M. Latino, N. Donato, S. Baek, D.E. Conte, P.A. Russo, N. Pinna, Sensing behavior of SnO_2/reduced graphene oxide nanocomposites toward NO2, Sensors Actuators B Chem. 179, 61-68 (2013).

12. H. Chen, C. Li, X. Zhang, W. Yang, ZnO nanoplates with abundant porosity for significant formaldehyde-sensing, Mater. Lett. 260, 126982 (2020).

13. T.T.D. Nguyen, H.-N. Choi, M.J. Ahemad, D. Van Dao, I.-H. Lee, Y.-T. Yu, Hydrothermal synthesis of In_2O_3 nanocubes for highly responsive and selective ethanol gas sensing, J. Alloys Compd. 820, 153133 (2020).

14. M. Wang, Y. Wang, X. Li, C. Ge, S. Hussain, G. Liu, G. Qiao, WO_3 porous nanosheet arrays with enhanced low temperature NO_2 gas sensing performance, Sensors Actuators B Chem. 316, 128050 (2020).

15. C. Zhang, G. Liu, X. Geng, K. Wu, M. Debliquy, Metal oxide semiconductors with highly concentrated oxygen vacancies for gas sensing materials: A review, Sensors Actuators A Phys. 309, 112026 (2020).

TÍNH CHẤT TỪ VÀ TỪ NHIỆT CỦA $La_{0,7}Ca_{0,3}MnO_3$ PHA TẠP Sn

Kim T. H. Mỹ[1], Nguyễn Minh Hiếu[1], Trần Đăng Thành[2], Đỗ Hùng Mạnh[2], Đinh Thanh Khẩn[3], Đặng Ngọc Toàn[4], Phan Thế Long[1,*]

[1]Khoa Vật lý kỹ thuật và Công nghệ nano, Trường Đại học Công nghệ - ĐHQGHN, Số 144 Xuân Thủy, Cầu Giấy, Hà Nội
[2]Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, Số 18 Hoàng Quốc Việt, Nghĩa Đô, Hà Nội
[3]Khoa Vật lý, Trường Đại học Sư phạm - Đại học Đà Nẵng, Số 459 Tôn Đức Thắng, Hòa Khánh, TP. Đà Nẵng
[4]Khoa Khoa học Tự nhiên, Đại học Duy Tân, Số 254 Nguyễn Văn Linh, Thanh Khê, TP. Đà Nẵng

*Email: ptlong2512@vnu.edu.vn

Tóm tắt:

Chúng tôi trình bày quá trình chế tạo $La_{0,7}Ca_{0,3}Mn_{0,95}Sn_{0,05}O_3$ (LCMSO) bằng phương pháp gốm. Sau chế tạo, cấu trúc mạng tinh thể, tính chất từ và từ nhiệt của nó đã được khảo sát. Phân tích số liệu nhiễu xạ tia X cho thấy vật liệu có cấu trúc trực thoi - thuộc nhóm không gian *Pnma*. Dựa vào phép đo từ độ theo nhiệt độ, $M(T)$, chúng tôi đã xác định được chuyển pha sắt từ - thuận từ (T_C) của mẫu diễn ra tại nhiệt độ khoảng 165 K. Giá trị này nhỏ hơn T_C của chất nền $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ (~250 K), do sự thay thế của Sn^{4+} (ion phi từ tính) cho $Mn^{3+,4+}$ đã làm loãng tương tác sắt từ giữa Mn^{3+} và Mn^{4+}. Khi phân tích số liệu từ hoá ban đầu, $M(H)$, quanh T_C, chúng tôi thấy rằng mẫu LCMSO trải qua quá trình chuyển pha bậc hai. Ở đó sự thay đổi entropy từ giá trị đạt cực đại ~2,4 J/kg·K, tương ứng với giá trị công suất làm lạnh tương đối ~160 J/kg, cho sự biến đổi từ trường H = 30 kOe. Những kết quả này cùng với sự không xuất hiện hiện tượng từ trễ cho thấy LCMSO có tiềm năng ứng dụng trong các thiết bị làm lạnh từ.

Từ khoá: Perovskite manganite, $La_{0,7}Ca_{0,3}MnO_3$ pha tạp Sn, tính chất từ và từ nhiệt.

GIỚI THIỆU

Việc tìm kiếm những công nghệ mới thân thiện với môi trường và tiết kiệm năng lượng đã đưa công nghệ làm lạnh từ dựa trên hiệu ứng từ nhiệt (magnetocaloric effect, MCE) trở thành hướng nghiên cứu được quan tâm trong suốt thời gian gần đây. So với hệ thống làm lạnh truyền thống (dựa vào quá trình giãn - nén khí), công nghệ làm lạnh từ có nhiều ưu điểm nổi bật: hiệu suất làm lạnh có thể đạt tới ~60 %, trong khi công nghệ làm lạnh truyền thống có hiệu suất thấp hơn hơn 40 %, thân thiện với môi trường (do sử dụng chất rắn làm mát có khả năng tái chế thay vì các khí độc hại), không gây tiếng ồn và giảm những tác động gây hiệu ứng nhà kính [1].

Để có thể chế tạo thiết bị làm lạnh từ, người ta cần chế tạo vật liệu từ nhiệt có dải hoạt động rộng (ứng với vùng chuyển pha sắt từ - thuận từ, FM-PM) và có giá trị sự thay đổi entropy từ ($|\Delta S_m|$) lớn trong từ trường thấp. Một trong những hệ vật liệu từ nhiệt có thể đáp ứng được các tiêu chí trên là hệ vật liệu perovskite nền lanthanum manganite ($LaMnO_3$). Việc pha tạp các kim loại kiềm hay kiềm thổ (A) vào vị trí La và/hoặc kim loại chuyển tiếp (Me) vào vị trí Mn (dẫn đến công thức hóa học $La_{1-x}A_xMn_{1-y}Me_yO_3$) khiến hệ vật liệu này cho nhiều tính chất và hiệu ứng vật lý lý thú, như: hiệu ứng từ trở khổng lồ (colossal magnetoresistance, CMR), từ nhiệt khổng lồ (colossal MCE), hiệu ứng méo mạng Jahn-Teller, và pha Griffiths [2, 3].

Trong những vật liệu $LaMnO_3$ pha tạp, rất nhiều nghiên cứu trước đây đã cho thấy rằng $La_{0,7}Ca_{0,3}MnO_3$ (LCMO, A = Ca) có hiệu ứng MCE lớn quanh T_C dưới nhiệt độ phòng (~260 K) [4, 5]. Cụ thể, đối với sự biến đổi từ trường H = 10 kOe, giá trị $|\Delta S_m|$ của LCMO dạng khối là khoảng 5 J/kg·K là lớn hơn gần hai lần so với vật liệu từ nhiệt tiêu biểu Gd (~2,8 J/kg·K) [4, 5]. Tuy nhiên, LCMO có vùng chuyển pha FM-PM tương đối hẹp (do bản chất chuyển pha bậc một của nó) - dẫn đến dải hoạt động bị hạn chế, có hiện tượng trễ nhiệt và trễ từ lớn, ảnh hưởng tới hiệu suất làm lạnh trong ứng dụng làm lạnh từ. Để giải quyết vấn đề này, người ta thường pha tạp các nguyên tố khác vào LCMO để biến đổi chuyển pha bậc một của nó sang chuyển pha bậc hai. Khi ấy vùng chuyển pha FM-PM được mở rộng đáng kể và giảm hiện tượng từ trễ, đáp ứng tốt hơn với những yêu cầu cần có trong ứng dụng làm lạnh từ.

Để tìm hiểu thêm về những vấn đề trên, trong báo cáo này, chúng tôi sẽ trình bày các kết quả nghiên cứu về LCMO pha tạp Sn ở nồng độ 5 at.%. Cụ thể, chúng tôi sẽ xem xét ảnh hưởng của việc thay thế Sn^{4+} vào vị trí $Mn^{3+,4+}$ trong mạng nền LCMO lên giá trị T_C, tính chất từ, bản chất chuyển pha và các tham số đặc trưng cho hiệu ứng từ nhiệt.

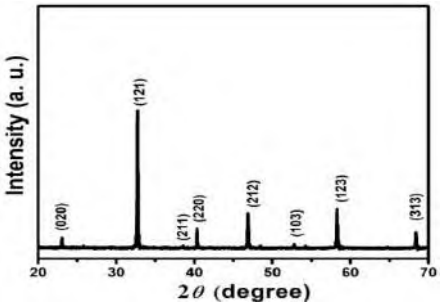
THỰC NGHIỆM

Ở đây, mẫu thí nghiệm $La_{0,7}Ca_{0,3}Mn_{0,95}Sn_{0,05}O_3$ (LCMSO) được chế tạo bằng phương pháp gốm. Các hóa chất sử dụng ban đầu gồm có La_2O_3, $CaCO_3$, SnO_2 và MnO_2 (Sigma-Aldrich, độ sạch trên 99,5 %). Chúng được tính toán, cân theo thành phần tương ứng của LCMSO và trộn cẩn thận bằng bộ chày cối mã não cứng. Hỗn hợp sau đó được nung sơ bộ ở 1000 °C trong 6 h. Sau quá trình này, hỗn hợp được nghiền lại trong cồn, ép thành viên nén, rồi thiêu kết ở 1300 °C trong 12 h. Tất cả quá trình chế tạo được thực hiện trong môi trường không khí. Sau khi chế tạo, mẫu thành phẩm được kiểm tra cấu trúc tinh thể bằng máy đo nhiễu xạ tia X (Discover) sử dụng nguồn bức xạ Cu-K_α (λ = 1.5406 Å). Hình thái tế vi bề mặt của mẫu được kiểm tra bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM, JSM-5410LV). Thiết bị này được trang bị máy quang phổ tán xạ năng lượng tia X (EDS). Độ từ hóa phụ thuộc vào nhiệt độ và từ trường, $M(T, H)$, được đo trên thiết bị "Hệ đo các tính chất vật lý (Quantum Design's PPMS VersaLab)". Ở đó, từ trường và nhiệt độ của hệ có thể thay đổi trong dải 0~30 kOe và 50~300 K tương ứng.

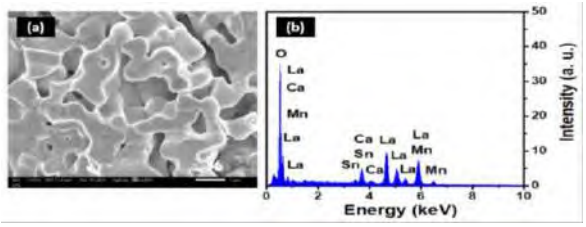
KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Hình 1 trình bày số liệu số liệu nhiễu xạ tia X (XRD) đo tại nhiệt độ phòng của LCMSO dạng bột. Kết quả cho thấy các đỉnh nhiễu xạ sắc nét và có cường độ lớn, dấu hiệu cho thấy vật liệu chế tạo được có độ kết tinh cao, chất lượng tinh thể tốt. Các đỉnh XRD của mẫu trùng hợp với các chỉ số Miller của cấu trúc trực thoi (orthorhombic) - thuộc nhóm không gian *Pnma* [4]. Bên cạnh đó, không có sự xuất hiện của các vạch nhiễu xạ lạ. Những điều này chứng tỏ mẫu LCMSO đã chế tạo hoàn toàn đơn pha, dạng tinh thể gốm.

Dựa vào dữ liệu XRD, chúng tôi có thể tính được giá trị của các hằng số mạng a = 5,48(1), b = 5,47(2) Å, c = 7,71(3) Å và thể tích ô cơ sở V = 231,3(5) $Å^3$. Theo Goldschmidt [6], thừa số dung hạn (tolerance factor, t) đặc trưng cho sự méo mạng cấu trúc perovskite có thể xác định được qua công thức: $t = (\langle r_A\rangle + r_O)/\sqrt{2}(\langle r_B\rangle + r_O)$, trong đó r_A, r_B và r_O lần lượt là bán kính ion của các nguyên tử tại vị trí A, B và O. Giả sử Sn^{4+} (trạng thái oxy hóa bền của Sn) chỉ thay thế cho Mn^{4+} (do chúng giống nhau về trạng thái ion). Với giá trị bán kính ion (r_{ion}) của La^{3+}, Ca^{2+}, Mn^{4+}, Mn^{3+}, Sn^{4+} và O^{2-} lần lượt là 1,36; 1,34; 0,645; 0,53; 0,69 và 1,40 Å [6, 7], chúng tôi đã xác định được t_{LCMSO} ≈ 0,984. So sánh giá trị này với vật liệu nền LCMO với t_{LCMO} ≈ 0,987, hay cấu trúc perovskite lý tưởng của $SrTiO_3$ với t ≈ 1, có thể thấy rằng việc pha tạp Sn^{4+} trong LCMSO dường như gây ra sự méo mạng cấu trúc đáng kể.

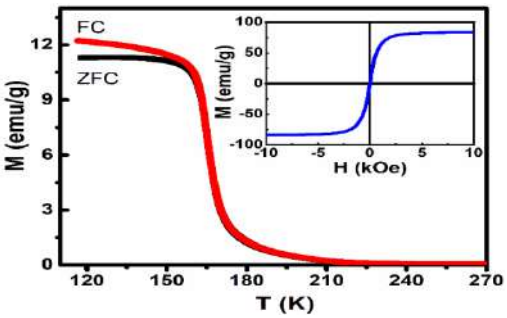


Hình 1: Số liệu XRD của LCMSO được chế tạo bằng phương pháp gốm truyền thống



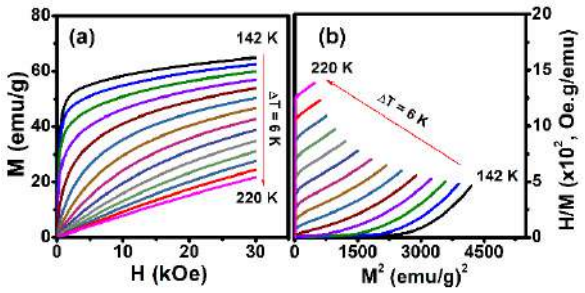
Hình 2: (a) Ảnh SEM ứng với thang 5 µm, và (b) phổ EDS của mẫu LCMSO

Hình 2a trình bày hình ảnh SEM chụp trên bề mặt của mẫu LCMSO. Chúng ta có thể thấy hình thái bề mặt và kích thước của các hạt (4~5 µm) khá đồng đều. Các hạt sắp xếp như đá tổ ong, có định hướng tinh thể ngẫu nhiên. Nếu ghi nhận phổ EDS trong vùng chụp ảnh SEM của mẫu, số liệu EDS (Hình 2b) cho thấy sự có mặt của các nguyên tố như La, Ca, Mn, Sn và O trong hợp chất LCMSO. Ngoài ra, không có các nguyên tố lạ khác. Những kết quả trên cho thấy sự đơn pha, chất lượng tinh thể tốt, và sự tinh khiết của hợp chất LCMSO đã chế tạo được.



Hình 3: Các đường cong FC và ZFC $M(T)$ đo ở từ trường H = 100 Oe, và đường từ trễ M(H) đo ở 50 K, hình đính kèm theo, của mẫu LCMSO

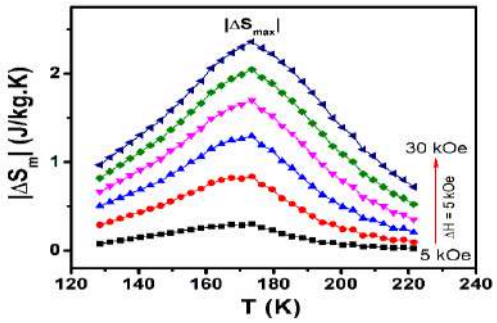
Hình 3 biểu diễn số liệu $M(T)$ của LCMSO đo ở chế độ làm lạnh không từ trường (zero-field cooled, ZFC) và làm lạnh có từ trường (field cooled, FC) với H = 100 Oe. Trong vùng sắt từ, dưới T_C, khi đo ở chế độ ZFC, các domain từ hình thành do các moment định hướng chủ yếu theo trường dị hướng sinh ra trong vật liệu. Trong khi đó, ở chế độ FC, các moment từ trong các domain định hướng theo hướng của từ trường đặt vào ngay từ đầu - khi làm lạnh. Điều này dẫn tới giá trị M_{FC} lớn hơn M_{ZFC}, nghĩa là hai đường FC và ZFC tách nhau ở vùng nhiệt độ thấp. Gần vùng chuyển pha FM-PM và vùng nhiệt độ cao, dưới tác dụng của năng lượng nhiệt, năng lượng trường dị hướng và trường đặt vào bằng nhau, khiến cho cả hai đường FC và ZFC trùng nhau. Khi nhiệt độ tiếp tục tăng lên trên T_C, M giảm nhanh chóng - do sự phá vỡ tương tác trao đổi bởi năng lượng nhiệt k_BT, dẫn tới chuyển pha FM-PM. Từ số liệu $M(T)$, nếu biểu diễn đường cong $dM(T)/dT$, chúng ta sẽ xác được giá trị $T_C \approx$ 165 K từ cực tiểu của nó. Rõ ràng rằng, giá trị này nhỏ hơn giá trị T_C của chất nền LCMO (~250 K, đã công bố trước đây). Chúng tôi cho rằng, sự giảm này là do sự pha loãng mạng sắt từ bởi ion phi từ tính Sn^{4+} thay thế vào vị trí $Mn^{3+,4+}$. Việc thay thế này sẽ làm gián đoạn tương tác trao đổi kép giữa Mn^{3+} và Mn^{4+}, và làm giảm tính sắt từ của vật liệu. Như đã trình bày ở trên, $r_{Sn^{4+}}$ lớn hơn r_{ion} của $Mn^{3+,4+}$ [6,7], dẫn đến méo mạng cục bộ trong cấu trúc tinh thể. Điều đó không chỉ làm thay đổi T_C, mà còn làm biến đổi bản chất chuyển pha từ, và tính chất từ của vật liệu. Nói cách khác, khi pha tạp Sn vào LCMO, chúng ta có thể điều khiển tính chất từ, mở rộng vùng chuyển pha từ và thay đổi các tham số liên quan tới hiệu ứng MCE một cách dễ dàng. Điều đáng chú ý là, tại 50 K, nếu đo đầy đủ đường $M(H)$, chúng tôi hầu như không quan sát thấy hiện tượng từ trễ, như trong hình kèm theo của Hình 3. Từ độ có xu hướng bão hòa khi H > 5 kOe. Những kết quả này chứng tỏ bản chất từ mềm của LCMSO.



Hình 4: Họ các đường cong (a) $M(H)$, và (b) H/M phụ thuộc M^2 quanh vùng chuyển pha FM-PM, với khoảng nhiệt độ đo ΔT = 6 K

Để tìm hiểu thêm về những vấn đề trên, chúng tôi đã đo các đường cong độ từ hoá ban đầu tại các nhiệt độ quanh chuyển pha FM-PM, nghĩa là họ các đường $M(H, T)$ trong quá trình là đẳng nhiệt. Như trình bày trong Hình 4a, đặc điểm của các đường $M(H)$ có sự thay đổi đáng kể quanh T_C. Ở từ trường thấp H < 4 kOe, M tăng nhanh, sau đó tăng dần dần khi H > 10 kOe. Tuy nhiên, từ độ của mẫu không đạt tới giá trị bão hoà hoàn toàn khi từ trường tăng lên tới 30 kOe. Điều này được cho là liên quan tới trật tự sắt từ khoảng ngắn, do sự đồng tồn tại của tương tác siêu trao đổi phản sắt từ (do các cặp Mn^{3+}-Mn^{3+} và Mn^{4+}-Mn^{4+}) và tương tác trao đổi kép sắt từ (do Mn^{3+}-Mn^{4+}). Tại mỗi giá trị của từ trường nhất định, từ độ của vật liệu giảm dần khi nhiệt độ tăng lên. Đồng thời, các đường cong $M(H)$ chuyển dần từ dạng phi tuyến (trong pha sắt từ FM) sang dạng tuyến tính (pha thuận từ PM). Vùng chuyển tiếp giữa hai pha này chính là chuyển pha từ FM-PM.

Bản chất của chuyển pha từ và trật tự từ có thể được đánh giá thông qua biêu diễn của Arrotts ngược [4], ứng với số liệu H/M phụ thuộc M^2. Như vẽ trong Hình 4b, ở vùng từ trường thấp, các đường bị cong về hai hướng ngược nhau, tương ứng với các vùng nhiệt độ $T > T_C$ và $T < T_C$. Điều này thể hiện sự tách biệt giữa hai pha FM và PM của LCMO. Bên cạnh đó, trong vùng từ trường cao, độ dốc của các đường H/M phụ thuộc M^2 có giá trị dương trong toàn bộ dải nhiệt độ khảo sát. Theo tiêu chuẩn Banerjee [8], đặc điểm này cho thấy LCMSO thể hiện chuyển pha bậc hai, khác với chất nền LCMO có đặc trưng chuyển pha bậc một, phù hợp với một số báo cáo đã công bố trước đây [4, 5].



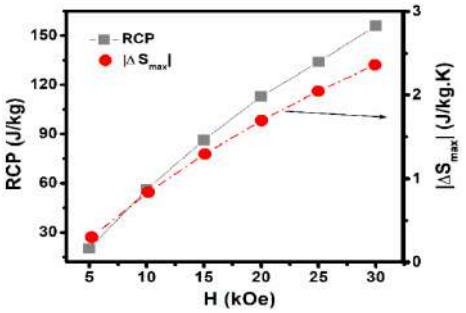
Hình 5: Số liệu $|\Delta S_m(T)|$ gần chuyển pha FM-PM của LCMSO ứng với các từ trường H = 5~30 kOe

Dựa vào các số liệu $M(H, T)$, chúng tôi có thể đánh giá được hiệu ứng từ nhiệt MCE của LCMSO thông qua $|\Delta S_m|$ và RCP. Các tham số này được tính toán dựa vào các công thức [9]:

$$|\Delta S_m| = \int_0^H \left(\frac{\partial M(T,H)}{\partial T}\right)_H dH, \quad (1)$$

$$RCP = |\Delta S_{max}| \cdot \delta_{FWHM}, \quad (2)$$

trong đó: δ_{FWHM} độ bán rộng của đường cong $|\Delta S_m(T)|$, ứng với dải nhiệt độ hoạt của vật liệu trong ứng dụng làm lạnh. Hình 5 trình bày các đường cong $|\Delta S_m(T)|$ của mẫu trong các từ trường H thay đổi từ 5-30 kOe. $|\Delta S_m(T)|$ tăng lên khi tăng H. Sự tăng này diễn ra mạnh nhất quanh T_C. Nghĩa là, tất cả các đường cong $|\Delta S_m(H, T)|$ đều có giá trị cực đại ($|\Delta S_{max}|$). Nó tăng dần khi tăng giá trị của từ trường ngoài đặt vào, như trình bày trên Hình 6. Tại từ trường lớn nhất H = 30 kOe, giá trị $|\Delta S_{max}| \approx$ 2,4 J/kg·K.



Hình 6: Số liệu sự phụ thuộc *RCP*(*H*) và $|\Delta S_{max}(H)|$ của mẫu LCMSO

Trong Hình 6 cũng biểu diễn sự phụ thuộc của *RCP* theo từ trường *H*. Chúng ta có thể thấy quy luật biến đổi của *RCP* khá tương đồng với $|\Delta S_{max}|$; chúng thường tuân theo hàm mũ [4, 9]. Tại H = 30 kOe, *RCP* của mẫu LCMSO đạt giá trị ~160 J/kg. Nhìn chung, các giá trị $|\Delta S_{max}|$ và *RCP* của LCMSO phù hợp với các kết quả nghiên cứu đã công bố trên các mẫu LCMO pha tạp [3-5]. Những kết quả này chúng tỏ việc pha tạp vào vị trí La/Ca hay/và Mn trong LCMO có thể điều khiển được đặc trưng chuyển pha FM-PM và giá trị của các tham số đặc trưng cho hiệu ứng MCE.

KẾT LUẬN

Chúng tôi sử dụng phương pháp gốm và đã chế tạo được mẫu LCMSO đơn pha cấu trúc trực thoi (*Pnma*). Phân tích số liệu $M(T)$ cho thấy chuyển pha FM-PM diễn ra tại nhiệt độ $T_C \approx$ 165 K. So với LCMO ($T_C \approx$ 250 K), giá trị T_C của LCMSO là khá nhỏ hơn. Chúng tôi cho rằng, Sn^{4+} thay thế một phần vào vị trí $Mn^{3+,4+}$ trong cấu trúc perovskite đã pha loãng pha sắt liên quan tới tương tác trao đổi kép giữa Mn^{3+} và Mn^{4+}, do Sn^{4+} là ion phi từ tính. Từ các số liệu từ trễ, và độ từ hóa ban đầu đo đạc tại 50 K và quanh T_C, biểu diễn Arrotts M^2 theo M/H, và sử dụng tiêu chuẩn Banerjee, chúng tôi thấy rằng mẫu LCMSO có tính chất từ mềm và thể hiện chuyển pha bậc hai. Đặc biệt quanh T_C, sự thay đổi entropy từ đạt cực đại, với $|\Delta S_{max}| \approx$ 2.4 J/kg·K và *RCP* = 160 J/kg, đối với H = 30 kOe. Những kết quả này cho thấy LCMSO có thể ứng dụng trong các thiết bị làm lạnh từ hoạt động trong khoảng nhiệt độ từ 150 K đến ~200 K.

Tài liệu tham khảo

1. T.M. Al-Shahumi *et al*., J. Alloys Compd., 958, 170454 (2023).
2. M. Hsini *et al*,, J. Magn. Magn. Mater., 535, 168059 (2021).
3. Kim T.H. My *et al*., J. Electron. Mater, 54, 7448 (2025).
4. T.L. Phan *et al*., J. Alloys Compd., 657, 818 (2016).
5. P.J. Lampen *et al*., J. Appl. Phys., 112, 113901 (2012).
6. H. Ullmann and N. Trofimenko, J. Alloys Compd., 316(1–2), 153 (2001).
7. R.D. Shannon, Acta Crystallogr. Section A, 32, 751 (1976).
8. B.K. Banerjee, Phys. Lett, 12, 16 (1964).
9. V. Franco *et al*., Prog Mater Sci., 93, 112 (2018).

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO KEM TẢN NHIỆT NỀN SILICON CHỨA VẬT LIỆU LAI h-BN/Au

Mai Thị Phượng[1,2], Đỗ Tuân[1], Nguyễn Văn Tú[1], Trần Văn Hậu[1], Nguyễn Thị Vân Anh[1], Nguyễn Thị Huyền[1,2], Nguyễn Thanh Hà[1], Lê Hồng Duyên[1], Phạm Văn Trình[1], Hoàng Anh Sơn[1], Phan Ngọc Minh[2], Bùi Hùng Thắng[1,*]

[1]Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam,
Số 18 Hoàng Quốc Việt, Nghĩa Đô, Hà Nội
[2]Học Viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam,
Số 18 Hoàng Quốc Việt, Nghĩa Đô, Hà Nội

*Email: thangbh@ims.vast.ac.vn

Tóm tắt:

Sự gia tăng nhanh chóng mật độ công suất trong các thiết bị điện tử hiện đại, đặc biệt là vi xử lý và linh kiện công suất cao, đặt ra yêu cầu cấp thiết về các vật liệu giao diện nhiệt (TIMs) hiệu quả, ổn định và có tính cách điện cao. Trong nghiên cứu này, kem tản nhiệt nền silicon được phát triển bằng cách gia cường vật liệu lai h-BN/Au nhằm nâng cao hiệu suất truyền nhiệt, độ tin cậy và giữ được tính cách điện. Vật liệu lai được chế tạo theo phương pháp ex-situ, trong đó h-BN được bóc tách và biến tính bằng kỹ thuật nghiền bi hành tinh ướt, sau đó liên hợp với hạt nano vàng (AuNPs) được chế tạo thông qua quá trình khử axit tetrachloroauric bằng maltose saccharide trong điều kiện nhiệt độ phòng. Quá trình phân tán vật liệu lai vào nền silicon được thực hiện bằng kỹ thuật nghiền bi năng lượng cao, giúp đảm bảo độ phân bố đồng đều và tương tác tốt giữa chất độn và nền. Kết quả cho thấy kem tản nhiệt h-BN/Au đạt độ dẫn nhiệt cao hơn so với mẫu kem nền silicon, đồng thời làm giảm đáng kể điện trở nhiệt tiếp xúc nhờ hình thành các đường dẫn nhiệt liên tục và tối ưu hóa quá trình truyền nhiệt thông qua các hạt AuNPs. Phân tích đặc trưng bằng SEM, XRD, FTIR,… chứng minh rằng vật liệu lai h-BN/Au phân tán đồng đều trong nền kem tản nhiệt từ đó giúp tăng hiệu suất tối ưu của kem tản nhiệt.

Từ khóa: Kem tản nhiệt, vật liệu lai h-BN/Au, AuNPs, h-BN, dẫn nhiệt cao.

GIỚI THIỆU

Sự phát sinh nhiệt không mong muốn trong các thiết bị điện tử và điốt phát quang làm suy giảm hiệu suất và tuổi thọ, đặc biệt trong bối cảnh vi mô hóa và tăng mật độ linh kiện [1, 2]. Vật liệu giao diện nhiệt (TIM) như kem tản nhiệt thường được sử dụng để loại bỏ khe hở không khí và tăng cường truyền nhiệt, song các TIM thương mại hiện nay có độ dẫn nhiệt thấp và thiếu tính ổn định lâu dài [3].

Trong số các chất độn có độ dẫn nhiệt cao được nghiên cứu, hexagonal boron nitride (h-BN) nổi bật nhờ độ dẫn nhiệt lớn, tính cách điện tốt và độ bền hóa học cao [4]. Đặc biệt, các tấm nano h-BN siêu mỏng có khả năng hình thành mạng lưới dẫn truyền nhiệt hiệu quả trong nền polyme, vượt trội so với dạng h-BN khối [5]. Tuy nhiên, các phương pháp tách lớp h-BN hiện nay vẫn còn hạn chế về hiệu suất cũng như khả năng kiểm soát chất lượng sản phẩm [6, 7].

Để khắc phục, báo cáo này tập trung phát triển hệ kem tản nhiệt nền silicon chứa vật liệu lai h-BN/Au. Sự kết hợp giữa h-BN và hạt nano vàng (AuNPs) không chỉ nâng cao độ dẫn nhiệt mà còn giảm điện trở tiếp xúc, cải thiện khả năng phân tán và ổn định hệ vật liệu, đáp ứng yêu cầu quản lý nhiệt cho các thiết bị điện tử công suất lớn và thế hệ mới.

THỰC NGHIỆM

Bột h-BN sử dụng trong nghiên cứu dạng khối, được cung cấp bởi ACS Material, có kích thước hạt trong khoảng 3-10 μm, độ tinh khiết 99 % và khối lượng riêng 2,3 g/cm³. Mỡ nền silicon được mua từ hãng Tensa, Trung Quốc. Các hóa chất khác sử dụng gồm: nước cất hai lần, acetone, ethanol, H_2SO_4, H_3PO_4, HNO_3, HCl, $KMnO_4$, H_2O_2 và các muối kim loại $HAuCl_3{\cdot}3H_2O$, $AgNO_3$, $CuSO_4$. Các tác nhân khử và ổn định gồm natri borohydride, trisodium citrate dihydrate, CTAB, NaOH và Tween 80.

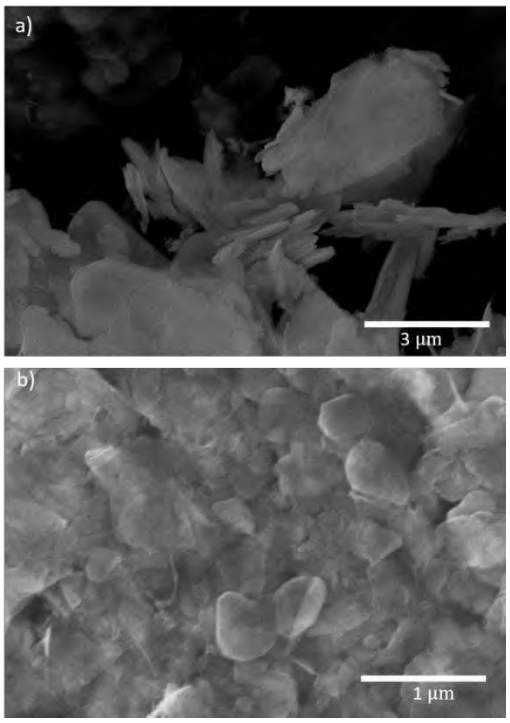
Bột h-BN dạng khối được bóc tách đồng thời gắn nhóm -OH bằng phương pháp nghiền bi hành tinh trong môi trường NaOH, sau đó xử lý axit và sấy khô chân không ở 80 °C. Hạt AuNPs được tổng hợp bằng cách khử muối $HAuCl_4$ với maltose trong môi trường kiềm, có Tween 80 kiểm soát kích thước. Vật liệu lai h-BN/Au được tạo theo phương pháp ex-situ bằng cách phân tán AuNPs vào huyền phù h-BN-OH bằng siêu âm, sau đó sấy thăng hoa. Vật liệu lai sau khi thu được tiếp tục được phân tán trong nền silicon

bằng nghiền bi năng lượng cao để tạo hệ kem tản nhiệt đồng nhất, tăng khả năng dẫn nhiệt.

Đặc trưng vật liệu được xác định bằng các phương pháp đo: FESEM (quan sát hình thái bề mặt của vật liệu và kem tản nhiệt), XRD (cấu trúc tinh thể h-BN trước và sau bóc tách), phân bố kích thước hạt và thế zeta (độ bền phân tán huyền phù), cùng với FTIR (xác nhận nhóm chức -OH và liên kết trong hệ lai h-BN/Au).

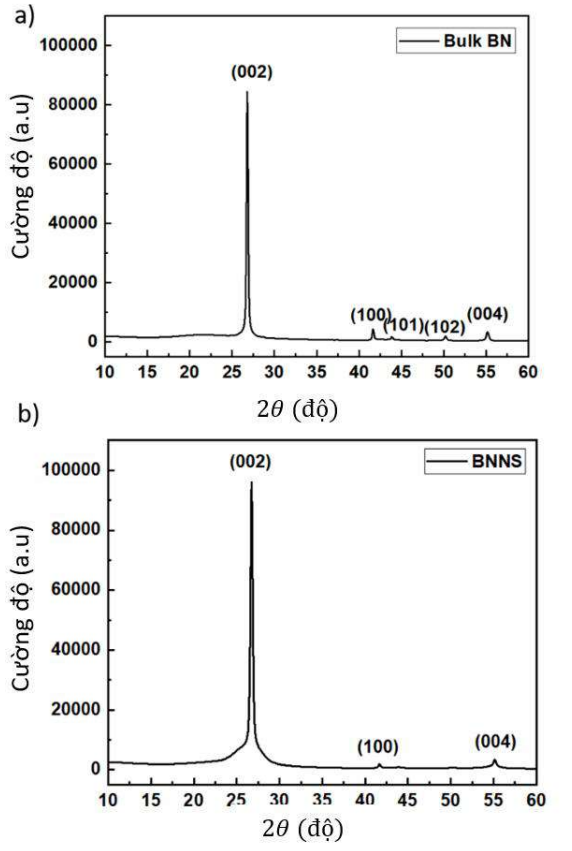
KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Hình 1a trình bày ảnh FESEM của vật liệu bo nitrua dạng khối ban đầu, cho thấy các phiến có kích thước khoảng 1-3 µm với hình dạng đặc trưng và chiều dày lớn. Kích thước và độ dày này gây hạn chế đáng kể cho quá trình phân tán và ổn định của h-BN trong nền kem tản nhiệt, do đó việc tách lớp và giảm kích thước là cần thiết nhằm tăng diện tích bề mặt riêng và cải thiện khả năng phân tán. Sau quá trình nghiền bi trong môi trường kiềm, ảnh FESEM của vật liệu sau bóc tách (Hình 1b) cho thấy sự hình thành các tấm nano h-BN mỏng hơn rõ rệt so với dạng khối ban đầu, trong đó các nanosheet có xu hướng xếp chồng tạo thành cấu trúc màng liên tục. Tuy nhiên, vẫn quan sát thấy sự hiện diện của một số phiến chưa tách lớp hoàn toàn, duy trì hình thái "đồng xu" đặc trưng của h-BN dạng khối.



Hình 1: Hình ảnh FESEM của vật liệu h-BN khối (a) và sau khi nghiền tách lớp đồng thời biến tính nhóm chức -OH (b)

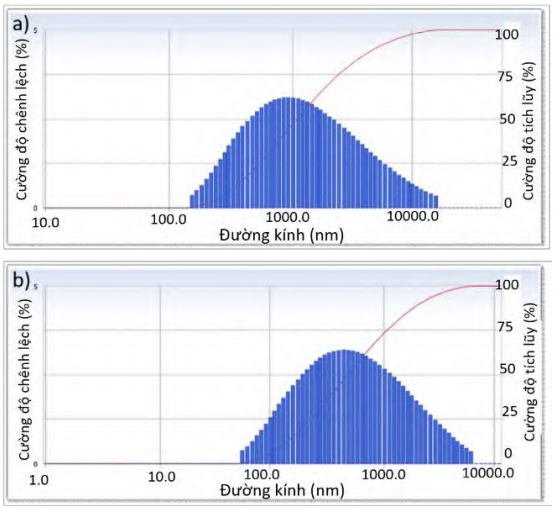
Kết quả phân tích phổ nhiễu xạ tia X (XRD) cho thấy sự khác biệt rõ rệt giữa vật liệu h-BN dạng khối và vật liệu h-BN sau tách lớp. Phổ nhiễu xạ tia X của vật liệu BN khối cho thấy các đỉnh đặc trưng (002), (100), (101), (102) và (004), trong đó đỉnh (002) xuất hiện tại khoảng 26,7° có cường độ mạnh nhất, phản ánh cấu trúc lục giác điển hình của h-BN với khoảng cách lớp d(002) ~0,332 nm. Sau khi tách lớp, phổ XRD của BNNS vẫn giữ đỉnh (002), (100) và (004) nhưng các đỉnh (101) và (102) biến mất, đồng thời cường độ (100) và (004) giảm. Đặc biệt, đỉnh (002) trở nên mở rộng hơn so với BN khối, cho thấy sự giảm kích thước tinh thể theo trục c và sự gia tăng sai hỏng trong cấu trúc trong quá trình nghiền và biến tính. Những thay đổi này chứng tỏ quá trình tách lớp đã phá vỡ trật tự dài hạn, làm suy giảm sự sắp xếp tinh thể và tạo ra cấu trúc nanosheet mỏng với mức độ sai hỏng cao hơn, trong khi vẫn duy trì khung cấu trúc lục giác cơ bản của h-BN.



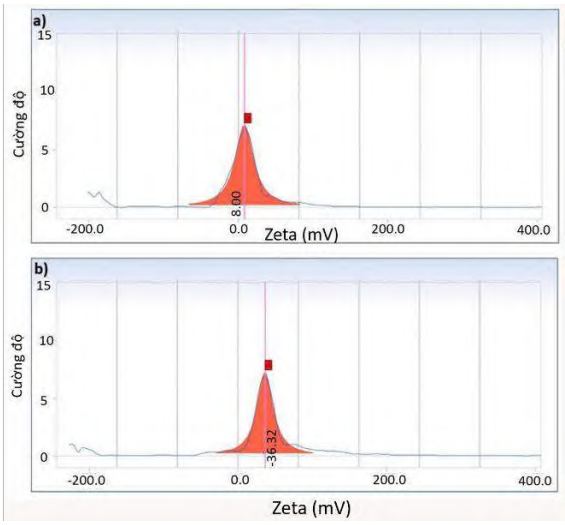
Hình 2: Phổ nhiễu xạ tia X của vật liệu h-BN dạng khối (a) và vật liệu h-BN sau khi tách lớp (b)

Kết quả phân tích kích thước hạt h-BN trước và sau khi tách lớp cho thấy sự thay đổi rõ rệt về phân bố kích thước. Cụ thể, vật liệu ban đầu có phổ kích thước phân bố rộng từ khoảng 200 nm đến trên 12.000 nm, với đỉnh phân bố tập trung ở khoảng

1.000 nm, phản ánh đặc trưng của vật liệu dạng khối với sự kết tụ mạnh giữa các lớp. Sau quá trình tách lớp bằng phương pháp nghiền bi trong môi trường kiềm, phổ kích thước dịch chuyển về phía nhỏ hơn, nằm trong khoảng 80-8.000 nm, trong đó đỉnh phân bố chính ở khoảng 500 nm. Như vậy, kích thước lớn nhất đã giảm đáng kể từ khoảng 12.000 nm xuống 8.000 nm, còn kích thước nhỏ nhất giảm từ 200 nm xuống 80 nm, đồng thời đỉnh phân bố dịch chuyển từ 1.000 nm xuống 500 nm. Sự thay đổi này đã chứng minh vật liệu h-BN đã được tách lớp thành công bằng phương pháp nghiền bi trong môi trường kiềm.



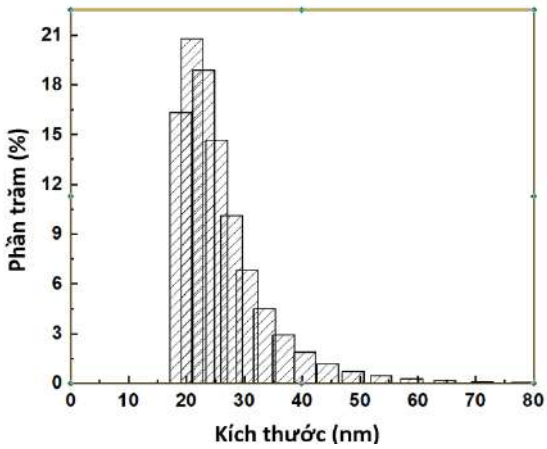
Hình 3. Phổ phân bố kích thước vật liệu h-BN dạng khối (a) và vật liệu h-BN sau khi tách lớp (b)



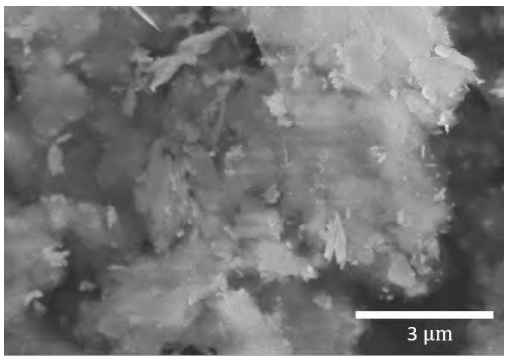
Hình 4: Kết quả đo thế zeta của vật liệu h-BN dạng khối (a) và vật liệu h-BN sau khi tách lớp (b)

Kết quả đo thế zeta cho thấy sự khác biệt rõ rệt giữa h-BN dạng khối và sau tách lớp. Cụ thể, mẫu h-BN ban đầu có giá trị zeta ~8 mV, phản ánh khả năng phân tán kém và dễ lắng đọng. Sau khi tách lớp, giá trị zeta tăng lên > 36 mV, chứng tỏ huyền phù đạt độ ổn định cao nhờ giảm kích thước, tăng diện tích bề mặt và sự xuất hiện của các nhóm -OH trên bề mặt, giúp tăng lực đẩy tĩnh điện và cải thiện đáng kể khả năng phân tán của vật liệu.

Kết quả phân bố kích thước của hạt vàng được thể hiện như Hình 5 cho thấy, hạt vàng có kích thước chủ yếu trong khoảng 20-30 nm, phân bố hẹp và ổn định; chỉ một tỷ lệ rất nhỏ (< 3 %) có kích thước lớn hơn, nằm trong khoảng 40-60 nm. Do tính đồng đều và ổn định cao, mẫu hạt vàng ở điều kiện này được lựa chọn để chế tạo vật liệu tổ hợp h-BN/Au, nhằm đảm bảo sự ổn định trong đặc tính của vật liệu.



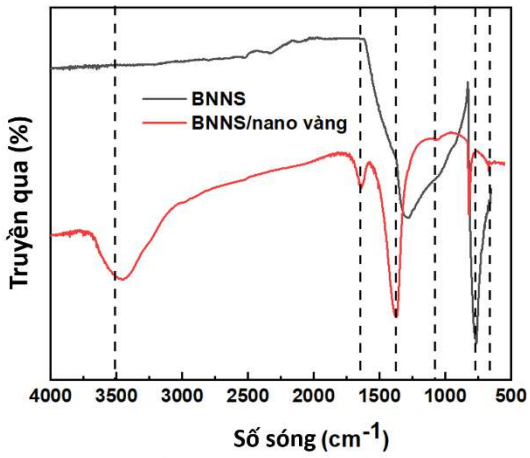
Hình 5. Kết quả đo thế zeta của vật liệu h-BN dạng khối (a) và vật liệu h-BN sau khi tách lớp (b)



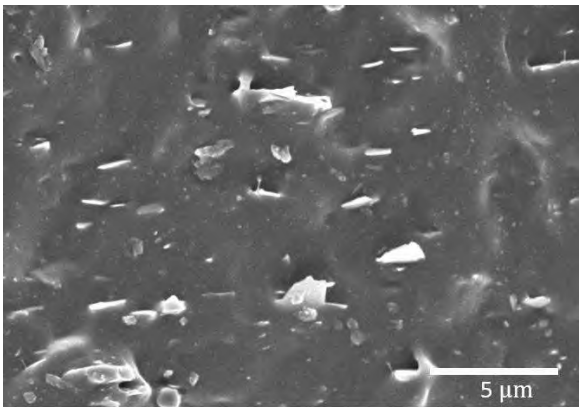
Hình 6: Hình ảnh FESEM của tổ hợp vật liệu h-BN với hạt nano vàng

Hình 6 là hình ảnh FESEM của tổ hợp vật liệu h-BN với hạt nano vàng. Có thấy rằng các hạt nano vàng với kích thước từ 20-30 nm phân bố đều trên bề mặt tấm h-BN. Quá trình đông khô giúp các hạt vàng dễ dàng xen kẽ vào giữa các tấm nano h-BN do đó một số lượng lớn các hạt vàng có thể bị che lấp ở bên dưới các tấm h-BN sau khi quá trình đông khô kết thúc.

Phổ hồng ngoại của vật liệu h-BN cho thấy các đỉnh đặc trưng tại 1.364 cm^{-1} (dao động kéo dãn B-N) và 1.746 cm^{-1} (dao động nén B-N-B). Sau khi gắn hạt nano vàng, phổ của vật liệu BNNS-Au xuất hiện thêm các đỉnh tại 665 cm^{-1} và 1.064 cm^{-1} (dao động B-O) cùng đỉnh tại 1.640 cm^{-1} (dao động -OH). Sự thay đổi này chứng tỏ bề mặt BNNS đã được biến tính nhóm -OH nhằm tạo tâm hoạt hóa cho quá trình hình thành và gắn kết hạt nano vàng trên bề mặt vật liệu.



Hình 7. Phổ hồng ngoại của vật liệu h-BN và h-BN/Au.



Hình 8: Hình ảnh FESEM của kem tản nhiệt chứa vật liệu lai h-BN/Au

Kết quả FESEM của kem tản nhiệt chứa vật liệu lai h-BN/Au cho thấy các tấm h-BN có hình thái phiến mỏng được phân tán đồng đều trong nền silicon. Các hạt sáng kích thước nhỏ, phân bố rải rác giữa các lớp h-BN, được xác định là các hạt nano vàng (AuNPs). Sự hiện diện đồng thời của h-BN và AuNPs chứng minh vật liệu lai đã được phân tán thành công trong nền kem. Sự phân bố đồng đều này được kỳ vọng tạo nên các kênh dẫn nhiệt hiệu quả: h-BN đóng vai trò khung dẫn nhiệt cách điện, trong khi AuNPs với độ dẫn nhiệt cao giúp tăng cường kết nối giữa các hạt độn, giảm điện trở nhiệt tại giao diện. Kết quả bước đầu khẳng định việc kết hợp h-BN với AuNPs là hướng đi tiềm năng để cải thiện hiệu suất truyền nhiệt của kem tản nhiệt.

KẾT LUẬN

Tập thể nghiên cứu đã chế tạo thành công vật liệu lai h-BN/Au theo phương pháp ex-situ. Trong đó, h-BN được bóc tách kết hợp biến tính bằng kỹ thuật nghiền bi hành tinh ướt trong môi trường kiềm, sau đó liên hợp với hạt nano vàng (AuNPs) được tổng hợp thông qua quá trình khử axit tetrachloroauric bằng maltose saccharide ở điều kiện nhiệt độ phòng. Vật liệu lai h-BN/Au sau khi chế tạo đã được phân tán thành công trong nền kem silicon, tạo nên cấu trúc đồng đều với tiềm năng hình thành các kênh dẫn nhiệt hiệu quả. Trong giai đoạn tiếp theo, nhóm nghiên cứu sẽ tiếp tục nghiên cứu sâu hơn về độ dẫn nhiệt của kem tản nhiệt chứa vật liệu lai cũng như các yếu tố ảnh hưởng đến khả năng truyền nhiệt.

Lời cảm ơn: Công trình này được thực hiện với sự hỗ trợ về tài chính của Sở Khoa học và Công nghệ Hà Nội, theo đề tài mã số CT03/05-2025-4.

Tài liệu tham khảo

1. C. Yegin et al, ACS Appl. Mater. Interfaces, 9, 10120-10127 (2017).
2. W. Dai, T. Ma, Q. Yan, J. Gao, X. Tan, L. Lv, H. Hou, Q. Wei, J. Yu, J. Wu, Y. Yao, S. Du, R. Sun, N. Jiang, Y. Wang, J. Kong, C. Wong, S. Maruyama and C.-T. Lin, ACS Nano, 13, 11561-11571 (2019).
3. V. Ravichandran and E. Varrla, RSC Applied Interfaces 2.2, 534-549 (2025).
4. X. Kong, Y. Chen, R. Yang, Y. Wang, Z. Zhang, M. Li, & J. Yu, Composites Part B: Engineering, 271, 111164 (2024).
5. C. Wang, J. Guo, L. Dong, A. Aiyiti, X. Xu and B. Li, Sci. Rep., 6, 25334 (2016).
6. Y. Zhou, L. Xu, M. Liu, Z. Qi, W. Wang, J. Zhu, S. Chen, K. Yu, Y. Su, B. Ding, L. Qiu and H.-M. Cheng, ACS Nano, 16, 10179-10187 (2022).
7. L. Li, Y. Zhang, R. Zhang, Z. Han, H. Dong, G. Yu, D. Geng and H. Y. Yang, Nanoscale, 13, 17310-17317 (2021).

NGHIÊN CỨU KHẢ NĂNG HẤP THỤ SÓNG ĐIỆN TỪ TRONG DẢI X-K_U CỦA VẬT LIỆU NANO Fe_3O_4/SiO_2

Lưu Thái Nam[1], Nguyễn Văn Quảng[2], Vũ Nhật Anh[1], Trần Quang Đạt[3], Nguyễn Thị Lan[1], Đoàn Quảng Trị[1,*]

[1]Khoa Vật liệu Điện tử và Linh Kiện, Trường Vật liệu, Đại học Bách khoa Hà Nội, Số 1 Đại Cồ Việt, Bạch Mai, Hà Nội
[2]Khoa Vật lý Kỹ thuật, Đại học Bách khoa Hà Nội, Số 1 Đại Cồ Việt, Bạch Mai, Hà Nội
[3]Khoa Vật Lý, Trường Đại học Kỹ thuật Lê Quý Đôn, Số 236 Hoàng Quốc Việt, Nghĩa Đô, Hà Nội

*Email: tri.doanquang@hust.edu.vn

Tóm tắt:

Vật liệu từ Fe_3O_4 thu hút nhiều sự quan tâm trong lĩnh vực hấp thụ sóng điện từ (EMW) nhờ đặc tính thân thiện môi trường, chi phí thấp, nguồn tài nguyên dồi dào và từ độ bão hòa cao. Tuy nhiên, Fe_3O_4 đơn lẻ thường kém hiệu quả do hiện tượng kết tụ và giới hạn Snoek, làm suy giảm độ từ thẩm ở dải vi sóng. Trong nghiên cứu này, chúng tôi phát triển một cách tiếp cận đơn giản nhằm khắc phục hạn chế trên bằng cách kết hợp Fe_3O_4 với SiO_2 một vật liệu điện môi phi từ, có khả năng điều chỉnh trở kháng và tăng cường phân cực giao diện. Vật liệu composite Fe_3O_4/SiO_2 đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp đồng kết tủa kết hợp thủy phân. Các phân tích XRD, FT-IR và SEM cho thấy Fe_3O_4 có cấu trúc spinel đảo, trong khi SiO_2 tồn tại ở trạng thái vô định hình và phân bố đồng đều, góp phần hạn chế sự kết tụ của hạt nano. Kết quả đo hấp thụ EMW bằng phương pháp đồng trục cho thấy vật liệu đạt hiệu suất nổi bật: giá trị mất phản xạ cực đại RL_{min} = –51,57 dB tại 13,36 GHz với độ dày 1,9 mm, đồng thời đạt dải hấp thụ hiệu quả EAB = 13,28 GHz bao phủ toàn bộ vùng tần số X–Ku. Hiệu suất vượt trội này chủ yếu đến từ sự phối hợp giữa cơ chế tổn hao điện môi, phân cực giao diện và hiệu ứng dòng xoáy Eddy. Kết quả nghiên cứu mở ra triển vọng chế tạo vật liệu hấp thụ EMW hiệu quả cao, quy mô lớn và chi phí thấp cho các ứng dụng dân sự và quân sự.

Từ khóa: Fe_3O_4/SiO_2, đồng kết tủa, hấp thụ sóng điện từ.

GIỚI THIỆU

Sự phát triển mạnh mẽ của các thiết bị điện tử hiện đại đang tạo ra lượng bức xạ điện từ (EMW) ngày càng lớn, gây ảnh hưởng tiêu cực đến môi trường và sức khỏe con người khi tiếp xúc lâu dài. Do đó, việc tìm kiếm các vật liệu hấp thụ EMW hiệu quả, giá thành hợp lý và dễ chế tạo là một hướng nghiên cứu cấp thiết. Về nguyên lý, một vật liệu hấp thụ ưu việt phải đáp ứng đồng thời hai điều kiện: sóng điện từ có thể truyền vào dễ dàng và năng lượng bị tiêu hao hiệu quả trong cấu trúc vật liệu, điều này được đánh giá thông qua hệ số suy hao phản xạ (RL) nhỏ và dải hấp thụ hiệu quả (EAB) rộng [1].

Trong số các vật liệu nghiên cứu, Fe_3O_4 nổi bật nhờ chi phí thấp, thân thiện với môi trường và từ độ bão hòa cao, cho phép hấp thụ vi sóng tốt [2]. Tuy nhiên, khi sử dụng đơn lẻ, Fe_3O_4 thường kém hiệu quả do hiện tượng kết tụ hạt nano và giới hạn Snoek khiến độ từ thẩm giảm nhanh ở vùng vi sóng. Hong Zheng và cộng sự (2009) đã báo cáo hạt Fe_3O_4 kích thước ~30 nm chỉ đạt giá trị RLmin –28 dB tại 8,2 GHz với bề dày 2,8 mm, EAB khoảng 7,5 GHz [3]. Những hạn chế này đã thúc đẩy xu hướng kết hợp Fe_3O_4 với vật liệu khác để cải thiện hiệu suất.

Một trong các giải pháp hiệu quả là kết hợp Fe_3O_4 với SiO_2, vật liệu điện môi phi từ có nhiều ưu điểm: bền nhiệt, dễ tổng hợp, đồng thời có khả năng điều chỉnh trở kháng và gia tăng tổn hao điện môi. Nghiên cứu gần đây cho thấy việc đưa SiO_2 vào composite từ tính có thể tối ưu trở kháng và tăng hấp thụ sóng [4][5].

Trên cơ sở đó, nghiên cứu này tập trung chế tạo composite nano Fe_3O_4/SiO_2 bằng phương pháp đồng kết tủa kết hợp thủy phân, nhằm hạn chế sự kết tụ hạt từ và đa dạng hóa cơ chế tổn hao sóng điện từ. Mục tiêu của chúng tôi là đánh giá cấu trúc, tính chất hấp thụ EMW của vật liệu và chứng minh tiềm năng ứng dụng của Fe_3O_4/SiO_2 trong dải tần X và K_u, vốn được sử dụng rộng rãi trong cả lĩnh vực dân sự và quốc phòng.

THỰC NGHIỆM

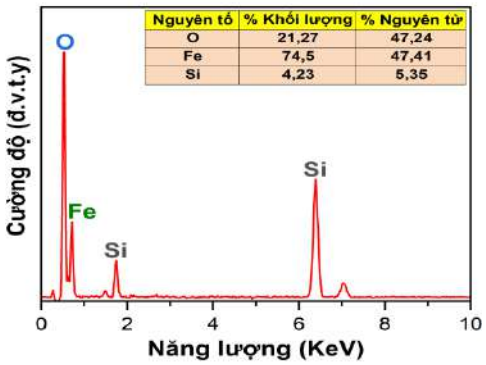
Vật liệu bao gồm sắt (II) chloride tetrahydrate ($FeCl_2 \cdot 4H_2O$), sắt (III) chloride hexahydrate, tetraethyl orthosilicate (TEOS), ammonium hydroxide solution (NH_4OH, 25 %).

Trong nghiên cứu này, Fe_3O_4/SiO_2 được chế tạo bằng phương pháp đồng kết tủa kết hợp với thủy

phân. Đầu tiên, hòa tan 2,4875 g $FeCl_2.4H_2O$ và 6,7625 g $FeCl_3.6H_2O$ vào trong nước khử ion theo tỷ lệ mol của Fe^{2+}/Fe^{3+} là 2/1 sau đó khuấy trong 30 phút thu được dung dịch đồng nhất có màu đỏ cam. Sau đó, 2 mL TEOS được nhỏ giọt vào dung dịch muối sắt, khuấy ở tốc độ 300 rpm trong 30 phút. Tiếp theo, dung dịch NH_4OH 25 % được thêm từ từ đến khi pH ≈ 7 và tiếp tục khuấy ở nhiệt độ phòng trong 24 giờ để hình thành kết tủa. Sản phẩm được lọc, rửa nhiều lần bằng nước khử ion và sấy khô ở 60 °C trong 12 giờ, thu được bột Fe_3O_4/SiO_2.

Vật liệu sau đó được phân tích tính chất hóa lý qua kính hiển vi điện tử quét SEM, phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD, X'pert Pro (PANalytical) MPD, bức xạ Cu Kα λ = 1,5406 Å). Thành phần nguyên tố EDX trên hệ máy SEM (Brucker). Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier FT-IR (Thermo Scientific NICOLET IS50 trong khoảng 400–4000 cm^{-1} với phương pháp KBr). Tính chất hấp thụ sóng điện từ được nghiên cứu thông qua phương pháp đồng trục với máy phân tích mạng vector (Vector Keysight N5242) trong dải tần số từ 2–18 GHz. Trong đó mẫu bột được phối trộn với Paraffin theo tỉ lệ 3:7, ép thành hình vòng (đường kính ngoài 7,00 mm, đường kính trong 3,04 mm, độ dày thay đổi từ 1,5–4,0 mm) để gắn vào đầu dò đồng trục.

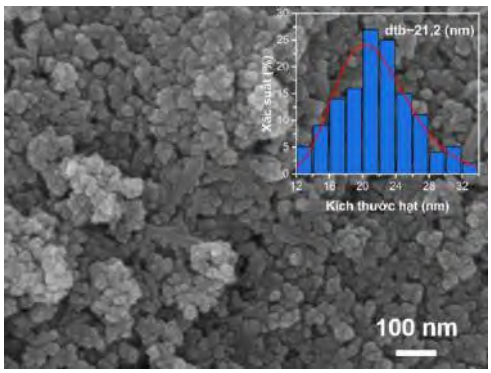
KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN



Hình 1: Phổ EDX của vật liệu Fe_3O_4/SiO_2

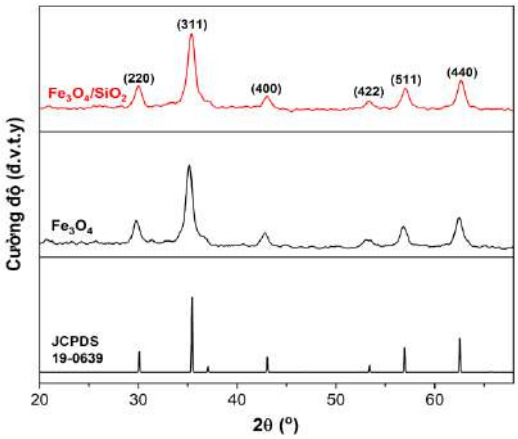
Phổ EDX của mẫu Fe_3O_4/SiO_2 (Hình 1) cho thấy sự hiện diện rõ ràng của các nguyên tố Fe, O và Si, phù hợp với thành phần lý thuyết của vật liệu composite. Ngoài ba nguyên tố chính, không phát hiện thêm tín hiệu tạp chất nào, chứng tỏ quá trình tổng hợp diễn ra sạch và ổn định. Hàm lượng Si trong mẫu đạt khoảng 4,23 % khối lượng và 5,35 % nguyên tử cho thấy silica đã được gắn kết thành công lên bề mặt hạt Fe_3O_4.

Hình thái của vật liệu được quan sát qua kính hiển vi điện tử quét SEM thể hiện ở Hình 2.



Hình 2: Ảnh SEM của vật liệu Fe_3O_4/SiO_2

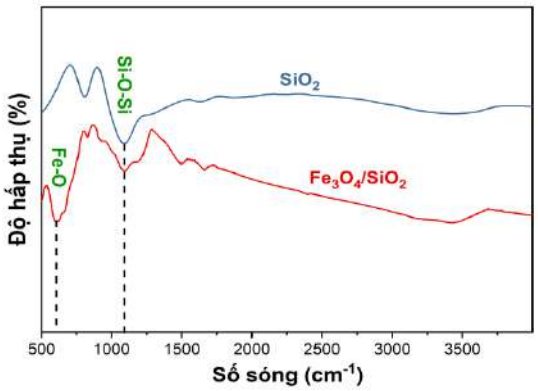
Kết quả cho thấy các hạt composite Fe_3O_4/SiO_2 có dạng hình cầu, kích thước tương đối đồng đều với kích thước trung bình đạt khoảng 21,2 nm theo hàm Log Normal. Mặc dù các hạt vẫn có xu hướng tập hợp thành từng cụm nhỏ do tương tác từ tính và lực hút bề mặt, mức độ kết tụ đã được hạn chế so với Fe_3O_4 đơn lẻ nhờ sự hiện diện của lớp nền SiO_2. Lớp SiO_2 này đóng vai trò như một rào ngăn cản sự tiếp xúc trực tiếp giữa các hạt từ, đồng thời tạo ra nhiều giao diện Fe_3O_4/SiO_2. Đặc điểm hình thái này được kỳ vọng sẽ góp phần cải thiện hiệu quả hấp thụ sóng điện từ thông qua cơ chế phân cực giao diện.



Hình 3: Giản đồ XRD của Fe_3O_4/SiO_2 và Fe_3O_4

Thành phần pha và cấu trúc tinh thể được nghiên cứu thông qua phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) được thể hiện trong Hình 3. Trong đó, Fe_3O_4 được sử dụng như một mẫu đối chứng để so sánh. Kết quả cho thấy giản đồ XRD của mẫu Fe_3O_4/SiO_2 xuất hiện các đỉnh tương ứng tại các mặt (220), (311), (400), (422), (511), (440) đặc trưng cho cấu trúc spinel đảo của Fe_3O_4 theo thẻ chuẩn JCPDS 19-0639. Không quan sát thấy các đỉnh đặc trưng của SiO_2, điều này gợi ý rằng SiO_2 trong composite tồn tại chủ yếu ở trạng thái vô định hình, sẽ được xác nhận thêm bằng phổ FT-IR ở phần sau. Từ độ rộng của các đỉnh nhiễu xạ, kích thước tinh thể trung

bình của Fe_3O_4 tính theo phương trình Scherrer đạt khoảng 8,9 nm, khá tương đồng với kích thước quan sát được trong ảnh SEM. Sự tương đồng giữa SEM và XRD khẳng định rằng vật liệu đã được tổng hợp thành công dưới dạng hạt nano ổn định.



Hình 4: Phổ FT-IR của Fe_3O_4/SiO_2 và SiO_2

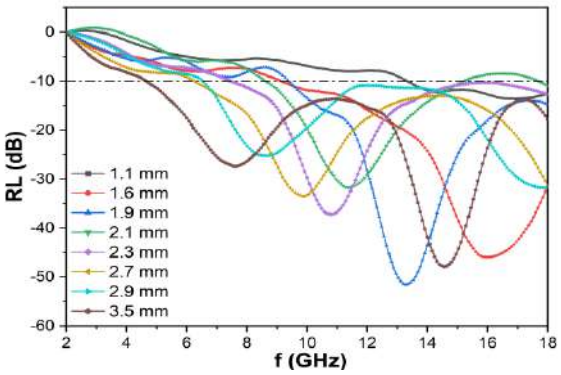
Kết quả phân tích FT-IR của vật liệu Fe_3O_4/SiO_2 được so sánh với SiO_2 như một mẫu đối chứng cho thấy đều xuất hiện các đỉnh đặc trưng cho vật liệu Fe_3O_4 và SiO_2. Cụ thể, đỉnh hấp thụ mạnh tại ≈ 590 cm^{-1} tương ứng với dao động kéo giãn Fe–O, đặc trưng cho cấu trúc spinel của Fe_3O_4. Bên cạnh đó, các đỉnh rộng trong vùng 1000–1100 cm^{-1} được gán cho dao động Si–O–Si, xác nhận sự có mặt của SiO_2 trong composite [6]. Kết quả này bổ sung và làm rõ nhận định từ XRD rằng SiO_2 tồn tại chủ yếu ở trạng thái vô định hình, khó quan sát dưới dạng đỉnh nhiễu xạ. Sự xuất hiện của liên kết Si–O–Si đồng thời chứng tỏ quá trình đính silica lên bề mặt hạt từ đã diễn ra thành công, hình thành nhiều giao diện Fe_3O_4/SiO_2.

Hiệu suất hấp thụ EMW được đánh giá thông qua hệ số suy hao phản xạ (RL), được tính từ lý thuyết truyền sóng dựa trên từ độ từ thẩm phức (μ_r= μ' + iμ") và hằng số điện môi phức (ε_r= ε' + iε") [7].

$$RL(dB) = 20\,log\frac{|Z_{in} - Z0|}{|Z_{in} + Z0|} \quad (1)$$

$$Z_{in} = \sqrt{\frac{\mu_r}{\varepsilon_r}}\,tanh\left(i \cdot \frac{2\,ft}{c} \cdot \sqrt{\varepsilon_r \cdot \mu_r}\right) \quad (2)$$

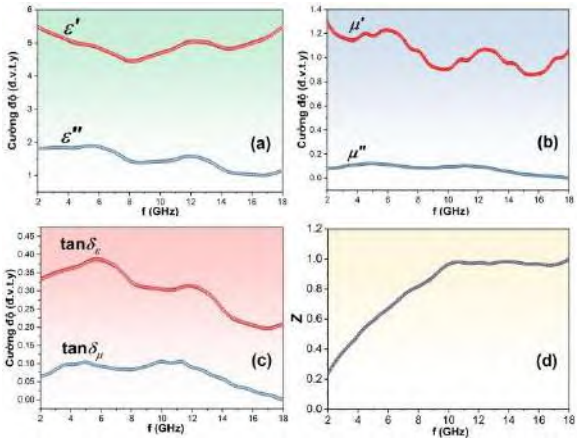
trong đó: Z_{in} là trở kháng đầu vào của mẫu vật liệu, f là tần số của sóng điện từ, c là tốc độ lan truyền sóng điện từ trong chân không, t là độ dày của mẫu, $Z_0 = \mu_0/\varepsilon_0$ là trở kháng không gian tự do (μ_0 và ε_0 lần lượt là độ từ thẩm và độ điện môi trong chân không). Hình 5 mô tả đường cong RL trong dải tần số từ 2-18 Ghz của vật liệu Fe_3O_4/SiO_2. Cụ thể, mẫu có độ dày 1,9 mm cho giá trị tổn hao cực đại RLmin = –51,57 dB tại 13,36 GHz, tương ứng với khả năng hấp thụ trên 99 % năng lượng sóng tới. Bên cạnh đó, với độ dày 3,5 mm, dải hấp thụ hiệu quả (EAB, RL < –10 dB) mở rộng tới 13,28 GHz, bao phủ gần toàn bộ vùng tần số X–K_u. Những kết quả này chứng tỏ composite Fe_3O_4/SiO_2 không chỉ hấp thụ mạnh tại một tần số cộng hưởng mà còn duy trì khả năng hấp thụ hiệu quả trong một dải tần rất rộng. Sự kết hợp giữa Fe_3O_4 và SiO_2 giúp cải thiện trở kháng, tạo nhiều giao diện phân cực và gia tăng cơ chế tổn hao điện môi, nhờ đó nâng cao hiệu suất hấp thụ. Đây là điểm nổi bật vượt trội của nghiên cứu, vượt xa giá trị RLmin (–28 dB) và EAB (7,5 GHz) của Fe_3O_4 đơn lẻ được báo cáo trước đó [3].



Hình 5: Hệ số suy hao phản xạ RL của Fe_3O_4/SiO_2 tại các bề dày

Để hiểu rõ cơ chế, phần thực và ảo của ε_r và μ_r được phân tích (Hình 6a, b). Kết quả cho thấy ε′, μ′ giảm dần khi tăng tần số do các cơ chế phân cực giao diện và điện tích chỉ mạnh ở vùng thấp, trong khi ε″, μ″ cũng suy giảm, phản ánh sự yếu đi của quá trình tiêu hao. Sự hiện diện của SiO_2 góp phần duy trì phân cực giao diện, nâng cao khả năng lưu trữ và tiêu hao năng lượng của composite [8][9]. Mức độ tiêu hao năng lượng EMW được phản ánh thông qua tan tổn hao điện ($tan\delta_\varepsilon = \varepsilon''/\varepsilon'$) và tan tổn hao từ ($tan\delta_\mu = \mu''/\mu'$) thể hiện trong Hình 6c. Kết quả cho thấy cả $tan\delta_\varepsilon$ và $tan\delta_\mu$ đều tăng nhẹ ở tần số thấp rồi giảm dần khi tần số tăng. Đáng chú ý, $tan\delta_\varepsilon$ luôn cao hơn $tan\delta_\mu$ trong toàn bộ dải khảo sát, cho thấy cơ chế tổn hao điện môi đóng vai trò chủ đạo. Đây là hệ quả trực tiếp của lớp SiO_2, vốn tạo nhiều giao diện Fe_3O_4/SiO_2, thúc đẩy phân cực giao diện và làm tăng cường tổn hao điện môi. Mặt khác, đường cong $Z = |Z_{in}/Z_0|$ (Hình 6d) mô tả sự khớp trở kháng đầu vào vật liệu (Z_{in}) và trở kháng không khí (Z_0). Sự tương đồng, lý tưởng nhất khi Z = 1 giúp EMW dễ dàng truyền vào vật liệu hấp thụ và ngược

lại khiến chúng phản xạ ở bề mặt tiếp xúc. Hình 6d cho thấy Z tăng dần, đặc biệt đạt giá trị ≈ 1 trong khoảng 10-18 GHz cho thấy vật liệu có khả năng hấp thụ EMW tối ưu trong vùng tần số cao này.



Hình 6: Phần thực và ảo của hằng số điện môi (a) độ từ thẩm (b), tan tổn hao điện và từ (c), đường cong phối hợp trở kháng Z(d).

Kết hợp các kết quả trên, có thể khẳng định chính cơ chế tổn hao điện môi mạnh mẽ đã giúp vật liệu đạt hiệu suất vượt trội: RLmin = –51,57 dB, EAB = 13,28 GHz, vượt xa Fe_3O_4 đơn lẻ (RLmin ≈ –28 dB, EAB ≈ 7,5 GHz [3]) và rGO/Fe_3O_4/SiO_2 (RLmin ≈ –34 dB, EAB ≈ 7,76 GHz [10]). Đây là ưu điểm then chốt, khẳng định tiềm năng ứng dụng của composite Fe_3O_4/SiO_2 trong dải X–K_u cho cả dân sự và quân sự.

KẾT LUẬN

Vật liệu nano composite Fe_3O_4/SiO_2 đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp đồng kết tủa kết hợp thủy phân đơn giản, chi phí thấp. Các phép phân tích XRD, FT-IR, SEM và EDX xác nhận sự hình thành cấu trúc composite, trong đó Fe_3O_4 duy trì cấu trúc spinel đảo còn SiO_2 tồn tại ở trạng thái vô định hình, giúp hạn chế sự kết tụ hạt và tạo nhiều giao diện Fe_3O_4/SiO_2. Khả năng hấp thụ sóng điện từ được đánh giá cho thấy hiệu suất nổi bật: giá trị suy hao cực đại RLmin = –51,57 dB tại 13,36 GHz với độ dày chỉ 1,9 mm, cùng với dải hấp thụ hiệu quả rộng EAB = 13,28 GHz bao phủ gần toàn bộ vùng X–K_u. Phân tích cơ chế chỉ ra rằng tổn hao điện môi do phân cực giao diện là yếu tố chủ đạo, được tăng cường đáng kể nhờ sự có mặt của SiO_2. So sánh với các công trình trước, vật liệu Fe_3O_4/SiO_2 thể hiện ưu điểm vượt trội cả về độ sâu suy hao và độ rộng dải hấp thụ, khẳng định tiềm năng trở thành vật liệu hấp thụ EMW hiệu quả cao, dễ chế tạo, phù hợp cho cả ứng dụng dân sự và quân sự.

Lời cảm ơn: Công trình này được thực hiện với sự hỗ trợ của Đại học Bách khoa Hà Nội trong đề tài mã số T2024-PC-100.

Tài liệu tham khảo

1. S. Xie et al., J. Build. Eng., 27, September 2019, 100963, (2020).
2. N. Wu et al., ACS Sustain. Chem. Eng., 6, 9, 12471–12480, (2018).
3. H. Zheng, Y. Yang, M. Zhou, and F. Li, Hyperfine Interact., 189, 1–3, 131–136, (2009).
4. P. Yang et al., Int. J. Mol. Sci., 24, 10, (2023).
5. M. Piao et al., J. Alloys Compd., 928, 167230 (2022).
6. M. Mirheidari and J. Safaei-Ghomi, Sci. Rep., 12, 1, 1–14, (2022).
7. M. F. Elmahaishi, R. S. Azis, I. Ismail, and F. D. Muhammad, J. Mater. Res. Technol., 20, 2188–2220, (2022).
8. T. T. Viet Nga, N. T. Lan, T. T. Loan, and T. Q. Dat, J. Sci. Adv. Mater. Devices, 9, 3, 100758, (2024).
9. V. Q. Nguyen et al., Ceram. Int., 50, 22, Part B, 47136–47144, (2024).
10. Y. Zhang, X. Lv, Y. Zhang, Z. Jiang, and C. Gong, J. Appl. Phys., 130, 17, 175101, (2021).

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VÀ KHẢO SÁT SỰ THAY ĐỔI HÌNH DẠNG, KÍCH THƯỚC HẠT CỦA VẬT LIỆU NANO BẠC-CHITOSAN-POLYETHYLEN GLYCOL ỨNG DỤNG TRONG Y SINH

Lê Thị Thu Lan[1,2], Nguyễn Thị Thanh Tuyền[1,2], Phạm Văn Huấn[3], Tạ Quốc Tuấn[1,2], Phạm Hùng Vượng[1,2,*]

[1]Trường Vật liệu, Đại học Bách khoa Hà Nội, Số 01 Đại Cồ Việt, Bạch Mai, Hà Nội.
[2]Phòng thí nghiệm Vật liệu Y sinh, Đại học Bách khoa Hà Nội, Số 01 Đại Cồ Việt, Bạch Mai, Hà Nội
[3]Trường Đại học Điện lực, Số 235 Hoàng Quốc Việt, Nghĩa Đô, Hà Nội

*Email: vuong.phamhung@hust.edu.vn

Tóm tắt:

Trong nghiên cứu này, thực hiện chế tạo vật liệu nano bạc-chitosan-polyethylen glycol (AgNPs) bằng phương pháp khử hóa học, ở điều kiện 90 ^{o}C trong 3 giờ và khảo sát sự thay đổi về hình dạng, kích thước của hạt nano khi nồng độ Ag thay đổi. Vật liệu nano bạc với khả năng kháng khuẩn tốt, ít gây tác động tới tế bào động vật và con người. Với cấu trúc và tính chất đặc biệt, vật liệu nano bạc-chitosan-polyethylen glycol sẽ là một vật liệu có khả năng tương thích sinh học tốt nên được ứng dụng rộng rãi trong y sinh. Chế tạo thành công vật liệu qua quan sát phổ XRD xuất hiện các nhiễu xạ đặc trưng của Ag và chitosan. Quang phổ hấp thụ dải UV-Vis ở các dải 415-422 nm. Hình ảnh TEM cho thấy AgNPs có dạng hình cầu, kích thước 2-63 nm và tăng dần khi nồng độ Ag tăng. Vật liệu nano bạc-chitosan-polyethylen glycol chế tạo được có khả năng kháng khuẩn.

Từ khóa: Nano bạc (AgNPs), chitosan, tương thích sinh học.

GIỚI THIỆU

Trong bối cảnh phát triển không ngừng của khoa học và công nghệ hiện đại, công nghệ nano đã nổi lên như một lĩnh vực nghiên cứu trọng điểm, mang lại nhiều đột phá và ứng dụng đa ngành. Đặc biệt, trong những năm gần đây, công nghệ nano ngày càng được chú trọng trong lĩnh vực y sinh nhờ khả năng điều khiển vật liệu ở cấp độ phân tử, từ đó tạo ra những vật liệu có tính chất vượt trội so với vật liệu truyền thống. Trong số các vật liệu nano, hạt nano bạc (AgNPs) đã được nghiên cứu và ứng dụng rộng rãi do sở hữu các đặc tính vật lý, hóa học và sinh học vượt trội, đặc biệt là khả năng kháng khuẩn mạnh đối với nhiều chủng vi sinh vật, kể cả các chủng vi khuẩn kháng thuốc [1]. Trên thế giới, nano bạc đã được ứng dụng rộng rãi trong y tế (sát trùng, vật liệu cấy ghép), công nghiệp thực phẩm (bao bì), dệt may (vải kháng khuẩn), điện tử và xử lý môi trường (thiết bị lọc nước, khử khuẩn không khí). Tại Việt Nam, mặc dù còn ở giai đoạn đầu, công nghệ nano đã và đang nhận được sự quan tâm ngày càng lớn từ các viện nghiên cứu, trường đại học và doanh nghiệp công nghệ cao. Nhiều dự án nghiên cứu và phát triển vật liệu nano, trong đó có nano bạc đã đạt được những kết quả ban đầu tích cực, hướng tới các mục tiêu phát triển bền vững như nước sạch, năng lượng tái tạo và chăm sóc sức khỏe cộng đồng.

Hạt nano bạc, với kích thước siêu nhỏ trong khoảng 1-100 nm, có diện tích bề mặt riêng lớn và khả năng tương tác hiệu quả với cấu trúc tế bào vi sinh vật. Nhờ đó, AgNPs có thể tiêu diệt vi khuẩn thông qua nhiều cơ chế khác nhau [2]. Tuy nhiên, AgNPs cũng có nguy cơ gây độc tính cho tế bào nếu không được kiểm soát đúng mức về kích thước, nồng độ và hình dạng. Do đó, để tăng hiệu quả ứng dụng trong y sinh học, các nhà nghiên cứu đã tập trung vào việc kết hợp nano bạc với các vật liệu sinh học nhằm cải thiện khả năng phân tán, ổn định trong môi trường và giảm độc tính sinh học. Hiện nay, có nhiều phương pháp được sử dụng để tổng hợp hạt nano bạc (AgNPs), bao gồm phương pháp vật lý, hóa học, quang hóa và sinh học. Trong số đó, phương pháp hóa học được sử dụng phổ biến nhờ quy trình tổng hợp đơn giản, chi phí thấp, hiệu suất cao và khả năng kiểm soát tốt về hình dạng, kích thước hạt. Ngoài ra, phương pháp này còn cho phép tạo ra dung dịch AgNPs có độ phân tán ổn định. Đáng chú ý, kích thước hạt nano bạc đóng vai trò quan trọng trong hoạt tính kháng khuẩn; theo xu hướng chung, khi kích thước hạt giảm, hiệu quả ức chế vi khuẩn có xu hướng tăng lên [3].

Trong số các vật liệu nền thường được sử dụng để kết hợp với nano bạc thì chitosan và polyethylen glycol (PEG) là hai hợp chất được nghiên cứu và ứng dụng rộng rãi. Chitosan là một polysaccharide

tự nhiên [4] được chiết xuất chủ yếu từ vỏ tôm, cua, có khả năng phân hủy sinh học, kháng khuẩn, hỗ trợ tái tạo mô và không gây độc cho người. Với cấu trúc chứa nhiều nhóm amino, chitosan còn có thể tham gia ổn định và kiểm soát quá trình hình thành hạt nano bạc. Trong khi đó, Polyethylen glycol (PEG) là một polymer sinh học có tính ổn định cao, giúp tăng cường khả năng hòa tan, phân tán và cải thiện tính tương thích sinh học của vật liệu [5]. Việc tạo thành vật liệu nano bạc-chitosan-PEG (Ag-CS-PEG) không chỉ giúp kiểm soát hình thái và kích thước hạt bạc mà còn mở rộng ứng dụng trong lĩnh vực y học như điều trị nhiễm khuẩn, làm vật liệu phủ kháng khuẩn cho thiết bị y tế hoặc làm hệ dẫn thuốc thông minh.

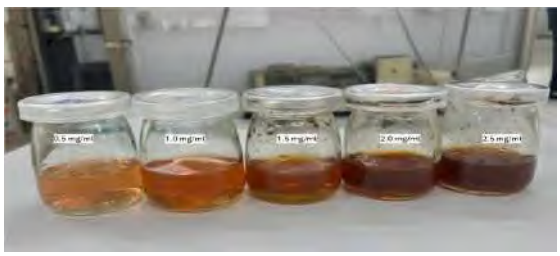
THỰC NGHIỆM

Hóa chất: Bạc nitrat ($AgNO_3$, 99 %), chitosan, polyethylen glycol (PEG) được sản xuất bởi sigma-aldrich, glutaraldehyde (50 %), axit acetic (99 %). Hòa tan $AgNO_3$ ở các nồng độ khác nhau vào 10 mL nước cất. Thêm vào cốc 20 mL dung dịch chitosan 0,5 % sau đó đặt cốc lên máy khuấy từ và tiến hành khuấy ở 90 ^oC. Sau 2 giờ, thêm vào 20 mL dung dịch polyethylen glycol (PEG) 1 % vào cốc phản ứng và tiếp tục khuấy trong 1 giờ. Sau đó tắt hệ thống gia nhiệt, chờ dung dịch nguội tự nhiên về nhiệt độ phòng thì thêm vào 1 mL dung dịch glutaraldehyde 2 %. Toàn bộ quá trình được tổng hợp trong điều kiện không có ánh sáng.

Trong nghiên cứu này, ba phương pháp phân tích chính đã được sử dụng để đánh giá các tinh chất đặc trưng mẫu vật liệu. Phổ nhiễu xạ tia X (XRD) được thực hiện trên thiết bị D2 Phaser của Bruker AXS. Kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) (JEM 2100, JEOL Techniques, Tokyo, Nhật Bản). Ngoài ra, phép đo phổ hấp thụ UV-Vis (MODEL:6850, JENWAY, Anh) ở bước sóng từ 350-650 nm.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

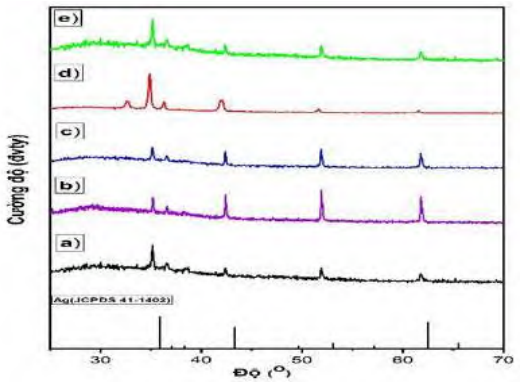
Sau 3 giờ chế tạo, thu được dung dịch nano bạc-chitosan-polyethylen glycol đồng nhất ở các nồng độ bạc khác nhau như Hình 1.



Hình 1. Ảnh trực quan của AgNPs ở các nồng độ khác nhau

Kết quả chế tạo thực nghiệm mẫu AgNPs với chitosan làm tác nhân khử và bọc PEG bằng phương pháp hóa khử cho thấy dung dịch AgNPs có màu vàng nâu đặc trưng. Vật liệu nano bạc có sự thay đổi màu sắc rõ ràng khi nồng độ bạc tăng lên, dung dịch có màu sắc đậm dần khi nồng độ bạc tăng lên từ 0,5 mg/mL đến 2,5 mg/mL. Dung dịch đồng nhất, không xuất hiện kết tủa hay vẩn đục chứng tỏ AgNPs phân bố đồng đều trong dung môi. Sau khi chế tạo AgNPs, để khẳng định chế tạo thành công vật liệu và hiểu rõ về hình thái cấu trúc cũng như tính chất của vật liệu tiến hành đo và phân tích mẫu bằng các phương pháp sau XRD, TEM và UV-Vis.

Vật liệu AgNPs được tổng hợp bằng phương pháp khử hóa học thì nồng độ là yếu tố rất quan trọng ảnh hưởng tới mức độ kết tinh. Để tối ưu được nồng độ Ag, vật liệu đã được tiến hành thử nghiệm chế tạo ở các nồng độ khác nhau từ 0,5 mg/mL tới 2,5 mg/mL. Để đánh giá ảnh hưởng của nồng độ Ag đến sự hình thành pha tinh thể AgNPs, tiến hành khảo sát vật liệu bằng phương pháp nhiễu xạ tia X, kết quả khảo sát được trình bày ở Hình 2.

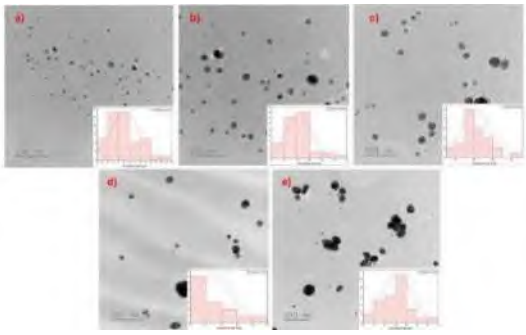


Hình 2. Giản đồ nhiễu xạ XRD của AgNPs ở các nồng độ: a) AgNPs 0,5 mg/mL, b) AgNPs 1,0 mg/mL, c) AgNPs 1,5 mg/mL, d) AgNPs 2,0 mg/mL, e) AgNPs 2,5 mg/mL

Từ giản đồ nhiễu xạ tia X cho thấy, vật liệu khi thay đổi nồng độ Ag từ 0,5 mg/mL tới 2,5 mg/mL có các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của vật liệu tại các góc 35,89°, 43,31°, 63,53° tương ứng với các mặt nhiễu xạ (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0) [6]. Các đỉnh nhiễu xạ XRD của mẫu trùng khớp với các vị trí đỉnh phổ XRD ứng với thẻ chuẩn của tinh thể AgNPs số JCPDS 41-1402 có cấu trúc mạng tinh thể lập phương tâm mặt (FCC) có hằng số mạng a = 4,085 Å; V = 68,04 $Å^3$ và N = 4. Điều này chứng tỏ rằng đã chế tạo thành công vật liệu AgNPs. Ngoài ra trong Hình 2d, xuất hiện đỉnh nhiễu xạ của Ag_2S tại góc khoảng 34,8^o theo thẻ chuẩn JCPDS: 14-0072. Do trong quá trình chế tạo và bảo quản, mẫu AgNPs 2,0 mg/mL đã tiếp xúc lâu với ánh sáng, không khí

và xảy ra tình trạng phản ứng với các hợp chất chứa lưu huỳnh có trong không khí (SO_2, H_2S). Các đỉnh nhiễu xạ tương ứng với cấu trúc nano bạc có độ tinh thể cao được hình thành trong ma trận chitosan-PEG.

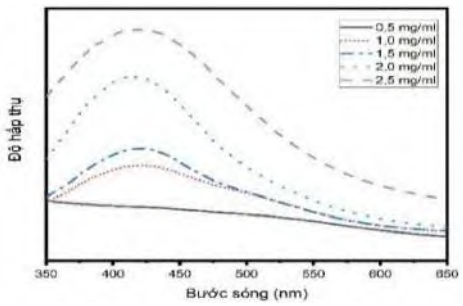
Tính chất của hạt nano phụ thuộc nhiều vào sự tương tác giữa kim loại bên trong và các phân tử phủ bên ngoài của chúng. Chính vì vậy, tính chất của hạt nano có thể bị thay đổi khi tính chất hóa học của lớp phủ bị thay đổi. Để đánh giá cụ thể hơn về kích thước, cấu trúc và hình thái của AgNPs ở các nồng độ Ag khác nhau, các mẫu được tiến hành chụp ảnh TEM. Các mẫu TEM được chuẩn bị bằng cách pha loãng AgNPs 5 lần trong nước cất để quan sát dễ dàng hơn. Hình thái học bề mặt và kích thước của vật liệu AgNPs được thể hiện trong Hình 3.



Hình 3. Ảnh TEM của AgNPs ở các nồng độ khác nhau: a) AgNPs 0,5 mg/mL, b) AgNPs 1,0 mg/mL, c) AgNPs 1,5 mg/mL, d) AgNPs 2,0 mg/mL, e) AgNPs 2,5 mg/mL

Ở nồng độ bạc thấp (Hình 3a và 3b), các hạt nano bạc (AgNPs) được quan sát có hình dạng cầu, phân bố kích thước tương đối đồng đều, phân tán tốt và không xảy ra hiện tượng kết tụ. Cụ thể, ở Hình 3a, mẫu chứa AgNPs với nồng độ 0,5 mg/mL cho thấy các hạt có kích thước dao động từ 4-18 nm, với kích thước trung bình là 9,11 nm. Khi nồng độ bạc tăng lên 1,0 mg/mL, kích thước hạt có xu hướng tăng lên rõ rệt. Dữ liệu từ biểu đồ phân bố kích thước trong Hình 3b cho thấy các hạt có kích thước nằm trong khoảng 5-35 nm, với kích thước trung bình đạt 15,55 nm.

Khi nồng độ bạc tăng lên trong khoảng 1,5-2,5 mg/mL, hiện tượng kết tụ giữa các hạt bắt đầu xuất hiện và ngày càng rõ rệt. Cụ thể, ở Hình 3c, mẫu AgNPs với nồng độ 1,5 mg/mL cho thấy các hạt có xu hướng kết tụ, kích thước dao động từ 9-44 nm và kích thước trung bình đạt 20,68 nm, với sự phân bố kích thước không còn đồng đều như ở nồng độ thấp. Khi nồng độ bạc tiếp tục tăng lên 2,0 mg/mL (Hình 3d), kích thước hạt tiếp tục tăng với giá trị trung bình là 24,89 nm; một số hạt lớn đã mất đi hình dạng cầu đặc trưng. Ở nồng độ 2,5 mg/mL (Hình 3e), hiện tượng kết tụ quan sát được rõ ràng hơn, các hạt có kích thước dao động từ 9-63 nm và kích thước trung bình tăng lên 31,27 nm. Dựa trên các kết quả TEM thu được, có thể nhận thấy rằng các hạt AgNPs có hình dạng chủ yếu là hình cầu. Sự gia tăng kích thước hạt theo nồng độ Ag từ 0,5-2,5 mg/mL cho thấy mối liên hệ trực tiếp giữa nồng độ tiền chất và quá trình hình thành hạt. Khi nồng độ $AgNO_3$ tăng, quá trình khử xảy ra nhanh hơn, tạo ra lượng lớn Ag^0 trong thời gian ngắn. Do không được tác nhân ổn định bao bọc kịp thời, các hạt này có xu hướng kết tụ, dẫn đến sự hình thành các cụm hạt có kích thước lớn hơn. Những quan sát này phù hợp với các nghiên cứu trước đó, trong đó AgNPs được ghi nhận có hình cầu với kích thước trong khoảng 30-40 nm, như báo cáo của Htwe [7] và A. Sobczak-Kupiec [8].

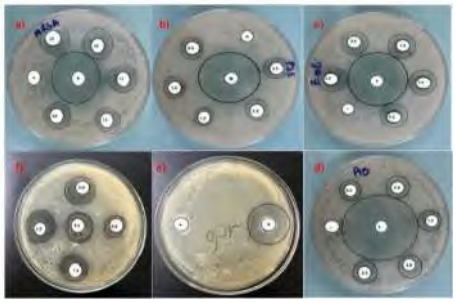


Hình 4. Quang phổ UV-Vis của AgNPs ở các nồng độ khác nhau

Sự hình thành AgNPs thu được bằng phương pháp khử hóa học ở các nồng độ bạc khác nhau trong dung dịch chitosan được quan sát bằng quang phổ UV-Vis. Tại các nồng độ khác nhau sẽ xuất hiện các đỉnh hấp thụ khác nhau. Phổ hấp phụ UV-Vis của AgNPs tại các nồng độ khác nhau thu được như Hình 4.

Từ Hình 4 có thể thấy khi nồng độ bạc thay đổi từ 0,5-2,5 mg/mL thì khả năng hấp thụ cũng sẽ thay đổi. Màu của dung dịch chuyển từ không màu sang màu vàng nhạt và sau đó đậm dần khi nồng độ bạc tăng dần, có thể quan sát trực quan bằng mắt thường. Phổ UV-Vis có thể quan sát thấy tất cả các phổ đều hiển thị mức độ cực đại hấp phụ cộng hưởng plasmon bề mặt (SPR) đặc trưng giữa 415-422 nm, cho thấy sự hình thành của AgNPs hình cầu. Khi nồng độ tiền chất $AgNO_3$ tăng lên thì cường độ của dải SPR cũng sẽ tăng lên, tức sự hình thành AgNPs tăng lên, có thể có cả sự tăng lên của mật độ và kích thước hạt AgNPs. Những kết quả này là phù hợp với các kết quả công bố trước đây, các hạt nano bạc polyme thể hiện các đỉnh nằm trong khoảng 380-450 nm của vật liệu

nanocomposite chitosan - PEG - Ag ứng dụng kháng khuẩn [9] .



Hình 5. Vòng kháng khuẩn của AgNPs ở các nồng độ khác nhau với vi khuẩn (-: không chứa AgNPs; +: kháng sinh gentamicin): a) Methicillin-resistant Staphylococcus aureus (MRSA), b) P.aeruginosa, c) E. coli, d) P. vulgaris, e-f) S. typhimurium

Sau khi chế tạo thành công, vật liệu được mang đi đánh giá khả năng kháng khuẩn. AgNPs được thử nghiệm khả năng kháng khuẩn với nhiều chủng vi khuẩn Gram âm (*E. coli*, *S. typhimurium*, *P. aeruginosa*) và Gram dương (Methicinin - resistant Staphylococus aureus *MRSA*) bằng phương pháp đo vòng kháng khuẩn. Kết quả cho thấy, khi tăng nồng độ AgNPs từ 0,5-2,5 mg/mL, đường kính vòng kháng khuẩn cũng tăng nhẹ. Ở mẫu không chứa AgNPs không quan sát thấy vòng ức chế, trong khi mẫu chứa gentamicin xuất hiện các vòng kháng khuẩn lớn, khẳng định hiệu quả của kháng sinh. Hạt nano bạc (AgNPs) có khả năng tác động mạnh hơn lên vi khuẩn Gram âm so với vi khuẩn Gram dương chủ yếu do sự khác biệt về cấu trúc thành tế bào. Vi khuẩn Gram âm có lớp peptidoglycan mỏng và màng ngoài chứa lipopolysaccharide, giúp AgNPs dễ dàng bám vào và xuyên qua màng tế bào. Trong khi đó, vi khuẩn Gram dương có thành tế bào dày làm giảm mức độ xâm nhập và tác động của AgNPs. Mặc dù hiệu quả chưa bằng gentamicin, AgNPs vẫn cho thấy tiềm năng lớn trong ứng dụng kháng khuẩn, đặc biệt trong bối cảnh việc lạm dụng sử dụng kháng kháng sinh đang gia tăng và gây nguy hại đến môi trường.

KẾT LUẬN

Trong nghiên cứu này, các hạt nano bạc (AgNPs) đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp khử hóa học, sử dụng bạc nitrat ($AgNO_3$) làm tiền chất, chitosan làm chất khử và polyethylen glycol (PEG) đóng vai trò chất ổn định. Quá trình tổng hợp được thực hiện ở các nồng độ $AgNO_3$ khác nhau nhằm đánh giá ảnh hưởng đến đặc tính của AgNPs. Phổ hấp thụ UV-Vis cho thấy sự xuất hiện của dải plasmon bề mặt đặc trưng (SPR) trong khoảng 415-422 nm, xác nhận sự hình thành của các hạt nano bạc. Phân tích XRD chứng minh rằng AgNPs thu được có cấu trúc tinh thể lập phương tâm mặt (FCC). Hình ảnh TEM cho thấy các hạt có dạng hình cầu với kích thước tăng dần theo nồng độ $AgNO_3$. Đặc biệt có thể thấy ở nồng độ 0,5 mg/mL, AgNPs có kích thước nhỏ, phân bố đồng đều và vẫn thể hiện hoạt tính kháng khuẩn tốt. Như vậy, nồng độ bạc có ảnh hưởng rõ rệt đến hình thái và kích thước hạt, từ đó mở ra tiềm năng kiểm soát tính chất của AgNPs thông qua điều kiện tổng hợp. Nghiên cứu này góp phần cung cấp cơ sở cho việc ứng dụng AgNPs trong các lĩnh vực y sinh, kháng khuẩn và công nghệ vật liệu.

Lời cảm ơn: Nghiên cứu này được tài trợ bởi Đại học Bách khoa Hà Nội (HUST) trong đề tài mã số T2024-TĐ-009.

Tài liệu tham khảo

1. S. Bayda, M. Adeel, T. Tuccinardi, M. Cordani, and F. Rizzolio, Molecules, 25, 1, 112 (2019).
2. D. Mukundan, R. Mohankumar, And R. Vasanthakumari, Bulletin of Materials Science, 40, 2, 335-344 (2017).
3. A. Menichetti, A. Mavridi-Printezi, D. Mordini, and M. Montalti, Journal of Functional Biomaterials 2023, 14, 5, 244 (2023).
4. K. Divya, S. Vijayan, T. K. George, and M. S. Jisha, Fibers and Polymers, 18, 2, 221-230 (2017).
5. S.I. Jeon, J.H. Lee, J.D. Andrade, and P.G. De Gennes, J Colloid Interface Sci, . 142, 1, 149-158 (1991).
6. S. Li et al., Green Chemistry, 9, 8, 852 (2007).
7. Y.Z.N. Htwe, W.S. Chow, Y. Suda, and M. Mariatti, Mater Today Proc, 17, 568-573 (2019).
8. A. Sobczak-Kupiec, D. Malina, Z. Wzorek, and M. Zimowska, "Micro Nano Lett, 6, 8, 656-660 (2011).
9. K.S.V. Krishna Rao, P. Ramasubba Reddy, Y.-I. Lee, and C. Kim,Carbohydr Polym, 87, 1, 920-925 (2012).

CẢI THIỆN ĐỘ DẪN ĐIỆN TRONG BÁN DẪN SnTe PHA TẠP Ge ỨNG DỤNG NÂNG CAO HỆ SỐ CÔNG SUẤT TRONG VẬT LIỆU NHIỆT ĐIỆN

Nguyễn Thế Long[1], Trần Đăng Thành[2], Dương Anh Tuấn[1,*]

[1]Khoa Khoa học và Kỹ thuật vật liệu, Đại học Phenikaa, Nguyễn Trác, Dương Nội, Hà Nội
[2]Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, Số 18 Hoàng Quốc Việt, Nghĩa Đô, Hà Nội

*Email: tuan.duonganh@phenikaa-uni.edu.vn

Tóm tắt:

Tin telluride (SnTe) là chất bán dẫn IV-VI không chứa chì nổi bật với cấu trúc tinh thể "rock-salt", đồng cấu trúc với PbTe. Nó được quan tâm nghiên cứu để cải thiện tính chất nhiệt điện (TE) thông qua giải pháp nano hóa cấu trúc tạo tâm tán xạ để giảm độ dẫn nhiệt. Trong nghiên cứu này, chúng tôi đề xuất phương án tăng hiệu suất nhiệt điện của SnTe thông qua một chiến lược kép: hội tụ dải hóa trị gây ra bởi pha tạp Ge và giảm độ dẫn nhiệt mạng thông qua thay đổi cấu trúc nano, đạt được bằng phương pháp hợp kim cơ học và quy trình thiêu kết được tối ưu hóa. Các mẫu $SnTe_{1-x}Ge_x$ đa tinh thể được tổng hợp thông qua phương pháp phản ứng pha rắn. Lộ trình xử lý này được kiểm soát cẩn thận để giảm thiểu sự thay đổi của môi trường và tối đa hóa tính đồng nhất của cấu trúc vi mô. Các mẫu sau khi được cắt, đánh bóng và đặc tính của mẫu được quan sát qua hệ thống đo Seebeck nội bộ. Mẫu SnTe pha tạp Ge được tối ưu hóa thể hiện hệ số công suất là 4,0 $\mu Wm^{-1}K^{-2}$ ở 673 K, chủ yếu là do độ dẫn điện được tăng cường. Những phát hiện này chứng minh hiệu quả của kỹ thuật thành phần và cấu trúc vi mô trong việc thúc đẩy vật liệu dựa trên SnTe trở thành ứng cử viên không chì đầy hứa hẹn cho các ứng dụng thu hồi nhiệt thải ở nhiệt độ trung bình.

Từ khóa: SnTe, nhiệt điện, zT.

GIỚI THIỆU

Mối lo ngại ngày càng tăng về mức tiêu thụ nhiên liệu hóa thạch và nhu cầu năng lượng sạch đặt ra một câu hỏi quan trọng: thay vì chỉ dựa vào các nguồn năng lượng thay thế, làm thế nào chúng ta có thể sử dụng tốt hơn năng lượng nhiệt đang được tạo ra? Tính cấp thiết của việc cải thiện việc sử dụng nhiên liệu, kết hợp với những đột phá gần đây trong khoa học vật liệu, đã dẫn đến sự xuất hiện của một hướng nghiên cứu đầy hứa hẹn: vật liệu nhiệt điện, sở hữu khả năng độc đáo là chuyển đổi trực tiếp nhiệt thành điện và ngược lại. Mối liên hệ giữa nhiệt và điện được thể hiện qua công thức:

$$S = \frac{-\Delta V}{\Delta T}$$

trong đó:

S là hệ số Seebeck (μV/K);

ΔV là độ chênh lệch điện áp (μV);

ΔT là độ chênh lệch nhiệt độ (K).

Để đơn giản hóa quy trình đánh giá độ hiệu quả của một vật liệu nhiệt điện, ta đưa ra một hệ số gọi là hệ số công trạng zT:

$$zT = \frac{S^2 \sigma T}{\kappa}$$

trong đó: σ là độ dẫn điện $(1/\Omega m)$, κ là độ dẫn nhiệt (W/mK), S là hệ số Seebeck $(\mu V/K)$, T là nhiệt độ (K).

Với biểu thức hệ số công trạng zT, ta có thể xác định các hướng nghiên cứu cải thiện hiệu suất nhiệt điện của vật liệu:

- Kỹ thuật dải năng lượng (Band engineering) - tăng hệ số Seebeck S thông qua hội tụ dải (band convergence) hoặc mức cộng hưởng (resonant levels).
- Tối ưu hóa pha tạp (Doping optimization) - điều chỉnh nồng độ hạt tải để tối đa hóa hệ số công suất ($S^2\sigma$).
- Cấu trúc nano (Nanostructuring) - tán xạ phonon để giảm hệ số dẫn nhiệt κ mà không làm suy giảm độ dẫn điện σ.
- Kỹ thuật composite/khuyết tật (Composite/defect engineering) - cản trở dòng nhiệt trong khi vẫn duy trì vận chuyển điện tích.

SnTe là chất bán dẫn IV-VI không chì có cấu trúc tinh thể muối đá, gần giống với PbTe. Nó đã thu hút sự chú ý như một vật liệu nhiệt điện nhờ cấu trúc vùng điện tử thuận lợi và tính thân thiện với môi trường [1-3]. SnTe có nồng độ lỗ trống tự

nhiên cao (loại p) kèm với cấu trúc dải dẫn đến hệ số Seebeck cao [4-6]. Một trong nhưng ưu điểm nữa là SnTe không chứa chì, là một lựa chọn thay thế thân thiện với môi trường hơn so với PbTe.Tuy nhiên, những ưu điểm có thể trở thành hạn chế: Nồng độ lỗ trống cao, cụ thể là các lỗ trống Sn đã khiến cho nồng hộ các hạt mang điện vượt mức tối ưu ($7\times10^{19} < n < 8\times10^{20}$ cm^{-3}) khiến cho hệ số Seebeck bị suy giảm [7-10].

Trong nghiên cứu này, chúng tôi khảo sát ảnh hưởng của phương pháp kỹ thuật dải năng lượng và tối ưu hóa qua việc pha tạp Ge lên hệ SnTe.

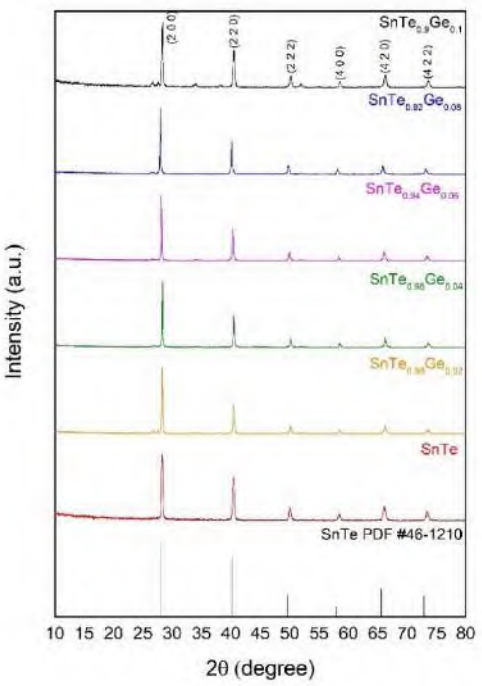
THỰC NGHIỆM

Bột Sn, Te và Ge với độ tinh khiết cao (Sn 99,9 %, Te 99,9 % và Ge 99,9 %) được cân và trộn để tổng hợp với tỉ lệ mol thành phần tương ứng $SnTe_{1-x}Ge_x$ với x = 0; 0,02; 0,04; 0,06; 0,08; 0,1. Hỗn hợp được nghiền bằng máy nghiền năng lượng cao Fritsch Pulverisette 7 ở tốc độ 400 vòng/phút trong 10 giờ để đảm bảo tính đồng nhất. Bột thu được được thiêu kết trong lò môi trường Ar ở 600 °C trong 1 giờ và để nguội tự nhiên. Các viên lớn (4 mm × 12 mm × 12 mm) được sản xuất bằng cách ép nóng ở 300 °C trong 1 giờ dưới áp suất đơn trục. Bề mặt được mài bằng giấy nhám có độ nhám thấp để loại bỏ lớp oxit và chuẩn bị ủ. Các viên được ủ ở 500 °C trong 1 giờ trong Ar, sau đó làm nguội tự nhiên để ổn định cấu trúc vi mô. Các mẫu cuối cùng được cắt và đánh bóng thành các thanh (3 mm × 3 mm × 12 mm) để đo các tính chất điện và nhiệt. Quá trình này tạo ra các mẫu vật đặc, tinh khiết pha thích hợp cho đặc tính nhiệt điện.

Cấu trúc của vật liệu được khảo sát bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) thông qua thiết bị EQUINOX 5000 (Thermo Scientific, France, nguồn bức xạ Cu-K_{alpha}, λ = 1,54056 Å). Hình thái bề mặt của vật liệu được quan sát thông qua kính hiển vi điện tử quét chất lượng cao (FE-SEM, Hitachi S-4800, Japan). Tính chất nhiệt điện của vật liệu được khảo sát thông qua hệ đo 4 mũi dò đặc trưng hệ số Seebeck và độ dẫn điện trong môi trường chân không với dải nhiệt độ từ nhiệt độ phòng đến 673 K.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Giản đồ XRD thể hiện nhiều điểm tương đồng với cấu trúc muối đá của SnTe ở mọi mức độ pha tạp ($SnTe_{1-x}Ge_x$): Các đỉnh thẳng hàng với các vạch đỉnh của SnTe, cho thấy không có pha thứ cấp chính nào như GeTe hoặc oxit Sn/Te nằm trong giới hạn phát hiện. Hiện tượng này đã được quan sát trong các nghiên cứu trước đây [11, 12]. Độ sắc nét của đỉnh trong các mẫu pha tạp thấp hơn (x ≤ 0,04) cho thấy độ kết tinh khá tốt. Hình ảnh cho thấy một sự dịch chuyển có hệ thống trong các đỉnh nhiễu xạ chính khi hàm lượng Ge tăng lên. Điều này được lý giải do Ge có bán kính nguyên tử nhỏ hơn Sn, do đó việc tăng sự thay thế Ge sẽ làm co mạng tinh thể, dịch chuyển các đỉnh về giá trị 2θ cao hơn (theo Định luật Bragg), đánh dấu sự kết nạp Ge vào mạng tinh thể SnTe thành công. Mẫu có nồng độ pha tạp cao hơn (x = 0,1) cho thấy các đỉnh rộng hơn một chút so với mẫu SnTe không pha tạp. Điều này có thể là do kích thước tinh thể nhỏ hơn hoặc sự biến dạng vi mô lớn hơn do sự không khớp mạng và rối loạn thay thế.

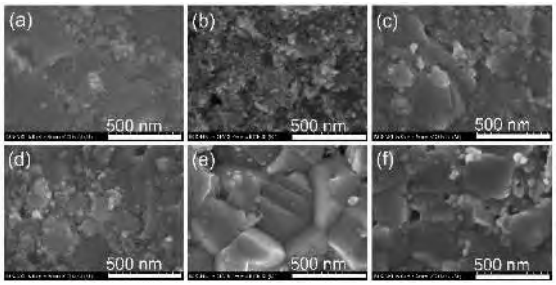


Hình 1: Giản đồ XRD của $SnTe_{1-x}Ge_x$ ($0 \le x \le 0,10$)

Việc pha tạp Ge đã dẫn đến sự thay đổi cấu trúc dải (sự hội tụ dải hóa trị) và sự suy giảm hằng số mạng, hỗ trợ sự tán xạ phonon. Xu hướng quan sát được ở đây (sự dịch chuyển đỉnh và sự mở rộng nhẹ của đỉnh) chính xác là những gì ta mong đợi.

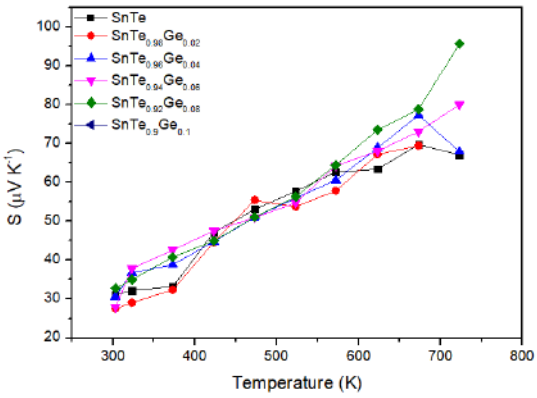
Tương tự như với XRD, ảnh SEM cho thấy rõ sự ảnh hưởng của việc pha tạp Ge vào hệ SnTe: SnTe nguyên chất có các hạt tương đối lớn, có nhiều mặt và với ranh giới rõ ràng, bề mặt trông mịn màng, cho thấy độ nén tốt. Pha tạp hàm lượng Ge thấp cho mẫu có kích thước hạt tăng lên và biên hạt hình thành rõ ràng. Tuy nhiên, xuất hiện các hạt có kích thước không đồng đều. Khi ta tăng nồng độ pha tạp Ge, ranh giới hạt (Grain Boundary) trở nên kém sắc nét hơn; hình thái bị phân mảnh nhiều hơn. Các hạt mịn thứ cấp trên bề mặt cho thấy sự ức chế quá

trình làm hạt thô. Điều này có thể là do mật độ khuyết tật cao hơn, hữu ích cho sự tán xạ phonon. Ở nồng độ pha tạp cao, các hạt liên kết hơn. Cấu trúc vi mô đồng đều hơn, cân bằng trục, mặc dù vẫn còn một số lỗ rỗng. Điều này cho thấy sự thay thế Ge kìm hãm mạnh mẽ sự phát triển của hạt, làm tinh chỉnh cấu trúc.

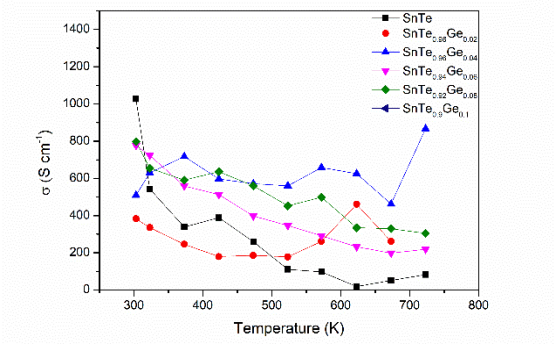


Hình 2: Ảnh SEM của $SnTe_{1-x}Ge_x$ ($0 \le x \le 0,10$)

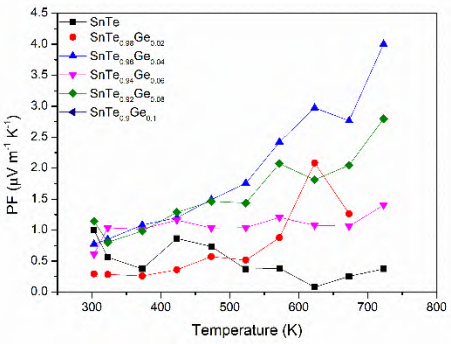
Xu hướng này tương quan với kết quả XRD: Sự pha tạp Ge làm co mạng tinh thể và gây ra biến dạng (Strain). Về mặt vi cấu trúc, Ge thúc đẩy quá trình tinh chỉnh hạt và có thể tăng cường độ tán xạ phonon, làm giảm độ dẫn nhiệt (tốt cho zT). Tuy nhiên, độ xốp quan sát được ở mức pha tạp trung bình đến cao có thể làm giảm độ dẫn điện nếu không được kiểm soát.



Hình 3: Hệ số Seebeck của $SnTe_{1-x}Ge_x$ ($0 \le x \le 0,10$)



Hình 4: Độ dẫn điện của $SnTe_{1-x}Ge_x$ ($0 \le x \le 0,10$)



Hình 5: Hệ số công suất của $SnTe_{1-x}Ge_x$ ($0 \le x \le 0,10$)

Các phép đo vận chuyển xác nhận rằng tất cả các hợp kim $SnTe_{1-x}Ge_x$ đều thể hiện tính dẫn điện loại p, phù hợp với nồng độ lỗ trống nội tại cao của SnTe phát sinh từ các chỗ trống Sn. Hệ số Seebeck (S) tăng đơn điệu theo nhiệt độ trong tất cả các mẫu, một đặc điểm điển hình của chất bán dẫn suy biến. Điều quan trọng là, sự thay thế Ge tạo ra sự tăng cường đáng kể trong S so với SnTe nguyên bản quan sát trong vùng nhiệt độ < 600 K, đặc biệt là ở mức pha tạp trung gian đến cao hơn (x = 0,06-0,08). Sự cải thiện này có thể là do hiệu ứng hội tụ dải hóa trị do Ge gây ra: sự phân tách năng lượng giữa các dải hóa trị lỗ trống nhẹ và lỗ trống nặng bị giảm, do đó làm tăng mật độ trạng thái hiệu dụng gần mức Fermi và tăng cường nhiệt điện. Hành vi tương tự đã được báo cáo trong các nghiên cứu trước đây về SnTe hợp kim Ge, củng cố giả thuyết rằng pha tạp Ge làm thay đổi cấu trúc dải theo hướng có lợi [11].

Độ dẫn điện (σ) thể hiện sự thay đổi trên các mẫu. SnTe tinh khiết cho thấy σ tương đối cao ở nhiệt độ phòng, nhưng các giá trị giảm mạnh khi T tăng, phản ánh sự tán xạ mạnh của hạt tải điện - phonon. Ngược lại, σ tăng trên tất cả các mẫu pha tạp Ge (x = 0,02-0,08). Xu hướng này phù hợp với hai hiệu ứng đồng thời: (i) Ge bù một phần các chỗ khuyết nội tại của SnTe, do đó làm giảm nồng độ hạt tải điện dư thừa trong SnTe và (ii) sự xuất hiện của sự mất trật tự hợp kim làm tăng sự tán xạ hạt tải điện. Tuy nhiên, ở x = 0,06, σ trở nên ổn định hơn ở nhiệt độ cao, cho thấy thành phần này đạt được sự cân bằng tốt hơn giữa mật độ hạt tải điện giảm và độ linh động của hạt tải điện được duy trì. Sự ổn định này rất quan trọng về mặt công nghệ, vì các thiết bị nhiệt điện thường hoạt động ở chế độ nhiệt độ cao.

Do những xu hướng này, hệ số công suất (PF = $S^2\sigma$) được cải thiện đáng kể khi bổ sung Ge. Trong khi SnTe tinh khiết thể hiện PF thấp nhất trong phạm vi đo được, thì pha tạp lũy tiến lại làm tăng

PF, với sự cải thiện rõ rệt nhất được quan sát thấy ở x = 0,06. Ở thành phần tối ưu này, PF đạt khoảng 3-4 $\mu Wcm^{-1}K^{-2}$ ở khoảng 700-800 K, gần gấp ba lần so với SnTe không pha tạp. Mẫu x = 0,08 cũng cho thấy hiệu suất cạnh tranh, mặc dù dữ liệu vận chuyển của nó cho thấy độ phân tán lớn hơn, có thể là do sự không đồng nhất về cấu trúc vi mô ở hàm lượng Ge cao hơn. Mức pha tạp thấp hơn (x = 0,02, 0,04) mang lại những cải thiện khiêm tốn, nhưng không đạt đến mức tăng cường thấy được ở gần x = 0,06.

Nhìn chung, những kết quả này làm nổi bật vai trò kép của pha tạp Ge trong SnTe: nó đóng vai trò là chất điều chỉnh cấu trúc vùng thông qua sự hội tụ vùng hóa trị, đồng thời hoạt động như một bộ điều chỉnh nồng độ hạt tải bằng cách giảm mật độ lỗ trống quá mức. Sự hiệp đồng của những hiệu ứng này giải thích tại sao $x \approx 0,06$ lại là thành phần tối ưu trong nghiên cứu này, phù hợp với các giá trị được báo cáo trong tài liệu. Cơ chế kép này chứng minh tính hiệu quả của hợp kim như một chiến lược cải thiện hiệu suất nhiệt điện của chất bán dẫn IV-VI không chì.

KẾT LUẬN

Kết quả nghiên cứu xác nhận rằng, Ge đã được pha tạp thành công vào SnTe với cấu trúc "rock-salt". Hình thái và cấu trúc biên hạt có xu hướng thay đổi khi tăng nồng độ nguyên tố pha tạp Ge. Những thay đổi này tác động đến cấu trúc vùng năng lượng đồng thời tăng cường hiệu ứng tán xạ phonon, cải thiện hiệu suất nhiệt điện của hợp kim $SnTe_{1-x}Ge_x$. Sự thay thế Ge trong SnTe giúp tăng cường hiệu suất nhiệt điện bằng cách hội tụ các dải hóa trị và tối ưu hóa nồng độ hạt mang điện. Ở thành phần tối ưu này, PF đạt khoảng 3-4 $\mu Wcm^{-1}K^{-2}$ ở khoảng 700-800 K, gần gấp ba lần so với SnTe không pha tạp. Điều này cho thấy tính hiệu quả của việc pha tạp Ge vào vật liệu nhiệt điện SnTe.

Lời cảm ơn: Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển khoa học và công nghệ Quốc gia (NAFOSTED) trong đề tài mã số NCUD.01-2023.17.

Tài liệu tham khảo

1. B. Nan, X. Song, C. Chang, K. Xiao, Y. Zhang, L. Yang, S. Horta, J. Li, K. H. Lim, M. Ibáñez, A. Cabot, ACS Appl Mater Interfaces, 15, 19, 23380-23389 (2023).
2. Raza Moshwan, Lei Yang, Jin Zou, Zhi-Gang Chen, Advanced Functional Material, 27, 43 1703278 (2017).
3. Bingfei, Nan Xuan, Song Cheng, Chang Ke, Xiao Yu, Zhang Linlin, Yang Sharona, Horta Junshan Li Khak, Ho Lim, Maria Ibáñez, Andreu Cabot, ACS Applied Materials & Interfaces, 15, 19 (2023).
4. G. Jamwal et al, Journal of Alloys and Compounds (2023).
5. Z. Ma et al, Materials Today Physics, 17, 100350 (2021).
6. S. Mandava et al, Materials Advances, 2, 13, 4352-4361 (2021).
7. Z. Wang, Y. Liu, H. Xie,L. Jiang,T. Zhu, X. Zhao, Chemical Engineering Journal, 451, 138589 (2022).
8. G. Kaur, Journal of Physics 98, 149 (2024).
9. S. Mandava, T. Chattopadhyay, T. Ghosh, Materials Advances, 2, 13, 4394-4404 (2021).
10. G. Tan, et al, Applied Physics Letters, 112, 6, 063902 (2018).
11. Ananya Banik, Tanmoy Ghosh, Raagya Arora, Moinak Dutta, Juhi Pandey, Somnath Acharya, Ajay Soni, Umesh V. Waghmarebd and Kanishka Biswas, Energy & Environment Science, 12, 589-595 (2019).
12. Robert & Saravanan, Indian Journal of Physics (2010).
13. Debattam Sarkar, Subarna Das, Kanishka Biswas, Applied Physics Letters, 119, 25, (2021).

HIGH-PERFORMANCE SPHERICAL POROUS CARBON FROM D-GLUCOSE FOR MICROWAVE ABSORPTION APPLICATIONS

Le Dinh Vi, Pham Xuan Quang, Nguyen Van Hoang, Nguyen Van Tuan, Nguyen Tran Ha, Dang Hai Ninh, Nguyen Vu Tung, Pham Van Thin, Tran Quang Dat*

Le Quy Don Technical University, Hanoi

*Email: dattq@lqdtu.edu.vn

Abstract :

This study reports the microwave absorption characteristics and synthesis of spherical porous carbon that was produced from D-glucose through hydrothermal carbonization. The resulting carbon microspheres, which had a diameter of 20 to 40 µm, possessed a highly porous morphology that was conducive to the attenuation of electromagnetic waves. The morphological analysis revealed a consistent spherical shape that enhances the effects of multi-reflection and polarization. XRD demonstrated a partially amorphous carbon phase that was characterized by a high defect density, which facilitated dipole relaxation and conduction processes. The composite achieved a significant minimum reflection loss of −39.8 dB at 10.1 GHz with a corresponding thickness of 3.0 mm when it was integrated into a paraffin matrix at an appropriate infill concentration. The potential of this biomass-derived carbon as a lightweight and efficient microwave absorber was demonstrated by the report of a broad effective absorption bandwidth of 12.5 GHz, which spans from 5.2 GHz to 17.7 GHz. The hierarchical porous microstructure, defect-induced polarization, and improved conduction loss are the combined effects which are responsible for the exceptional absorption characteristics.

Keywords: D-glucose, spherical porous carbon, hydrothermal synthesis, microwave absorber.

INTRODUCTION

Microwave absorbing materials (MAMs) are crucial for various applications, including electromagnetic shielding, stealth technology, and reducing electromagnetic interference. MAMs provide an effective solution by attenuating EM waves through dielectric loss, interfacial polarization, and multiple scattering 0. Carbon-based materials, especially nanostructured forms, have garnered significant interest due to their favourable properties such as low density, high electrical conductivity, and good chemical stability, which contribute to their potential as effective microwave absorbers [2-6]. Biomass-derived carbons offer a sustainable alternative, featuring renewable sources, porosity, and abundant surface functionalities that improve impedance matching [7-9]. Among them, D-glucose is an ideal precursor due to its availability, water solubility, and controlled carbonization pathway. Notably, high-purity D-glucose yields cleaner reactions, higher conversion efficiency, and more uniform carbon nanostructures compared to many other biomass sources. Via hydrothermal carbonization, it can form spherical carbon nanoparticles with defect-rich structures and oxygen-containing groups, enhancing dielectric loss and broadband EM absorption.

In this study, spherical carbons from pure D-glucose were synthesized and incorporated into a paraffin matrix. The products exhibited uniform nanoscale morphology, high yield, and strong microwave attenuation with broad absorption bandwidth, underscoring their promise as eco-friendly, high-performance EM absorbers.

EXPERIMENTAL

The carbon material was synthesized hydrothermally from D-glucose. First, 25 g of D-glucose was dissolved in 80 ml of distilled water and treated in a 150 mL Teflon vessel at 220 °C for 12 h. After cooling, the black precipitate was filtered, washed repeatedly with distilled water, and then dried in a vacuum oven at 60°C for 12 h. This process is schematically illustrated in Fig. 1.

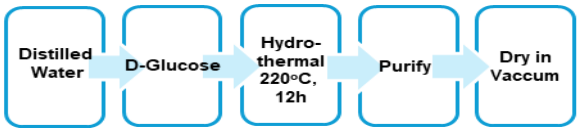


Figure 1: Carbon synthesis process

The morphology and structure of the samples were characterized using SEM (Hitachi S-4800), EDX, and XRD (Bruker D5, Cu Kα, λ = 1.54056 Å). For electromagnetic absorption measurement, carbon powders were mixed with paraffin (15 wt%) and

compressed into toroidal samples (3.04 mm × 7.00 mm). The toroidal samples were measured on a coaxial line with the vector network analyzer (VNA, PNA-X N5242A, Keysight) to obtain S-parameters, from which complex permittivity and permeability were calculated using the Nicolson-Ross-Weir method. Based on transmission line theory, related microwave properties such as loss tangents, reflection loss, eddy current factors, attenuation, and matching thickness were further evaluated.

RESULTS AND DISCUSSION

The carbon samples, synthesised hydrothermally from D-glucose, appear as agglomerated carbon spheres. These spheres, 20-40 µm in diameter, are tightly packed into larger clusters. SEM images (Fig. 2) confirm a uniform distribution of homogeneous, smooth-surfaced spheres forming strong inter-particle bonds. This structure is crucial for optimising Microwave Absorbing (MA) capability, providing large surface area, enhancing scattering and absorption, and promoting resonance for increased MA efficiency in applications like radar shielding. The smooth, uniform surface also suggests high potential for energy absorption while maintaining geometric stability 0.

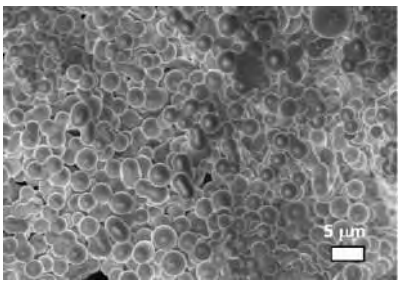


Figure 2: SEM image of Carbon

X-ray diffraction (XRD) analysis (Fig. 3) of the spherical carbon revealed a peak at 2θ = 22.26°, corresponding to the (002) plane. This peak is characteristic of amorphous or poorly developed crystalline carbon, with its broadening indicating short-range order 0. This aligns with hydrothermal synthesis conditions, where temperatures are insufficient for full graphitisation. The d-spacing from this (002) peak was approximately 4.0 Å, calculated using Bragg's equation ($2d.\sin\theta = n\lambda$, with λ = 1.5406 Å for Cu, K_α).

Elemental composition energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX) analysis (Fig. 4) clearly identifies the chemical composition of the carbon material. The EDX spectrum shows energy peaks corresponding to Carbon (C) and Oxygen (O), confirming their presence in the material's structure. The strong intensity of the carbon peak demonstrates the formation of a dominant carbon structure, which is consistent with the D-glucose precursor, a carbon-rich compound, undergoing a hydrothermal reaction to produce spherical carbon. The prominent carbon signal indicates successful conversion of D-glucose into carbon.

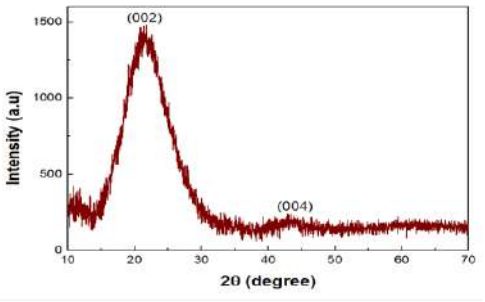


Figure 3: XRD parterns of Carbon

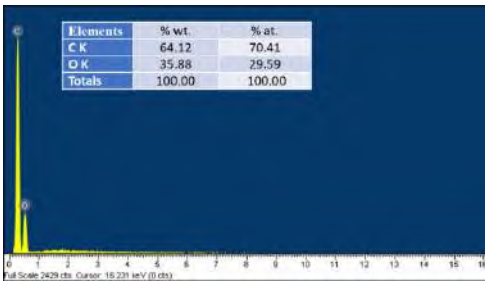


Figure 4: EDX spectrum of Carbon

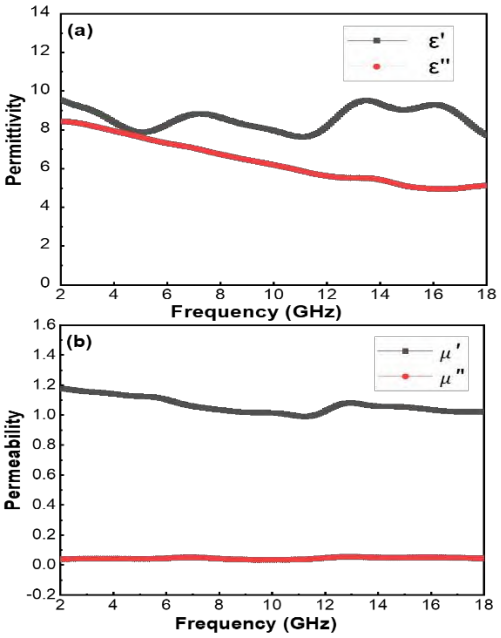


Figure 5: The complex permittivity (a) and complex permeability (b)

The imaginary part of permittivity (ε"), which reflects electromagnetic energy dissipation, decreases with increasing frequency 0. At lower

frequencies, stronger absorption occurs because free electrons can effectively follow the oscillating field, whereas at higher frequencies their response lags, resulting in weaker absorption (Fig. 5a). In contrast, carbon is intrinsically non-magnetic, with real permeability (μ') close to 1 (indicating negligible magnetic energy storage) and imaginary permeability (μ") near 0 (indicating minimal magnetic loss). This inherently limits its applicability in environments requiring significant magnetic loss or strong magnetic field interactions (Fig. 5b).

The Cole-Cole curves (Fig. 6a) display multiple overlapping semicircles, revealing diverse dielectric relaxation processes. Low-frequency arcs arise from interfacial polarization, mid-frequency from dipolar relaxation of functional groups and defects, and high-frequency from carrier hopping and phonon-assisted effects 0. These multiple relaxations, enabled by defects, oxygen groups, and porous interfaces in D-glucose-derived carbon, enhance dielectric loss, broaden impedance matching, and ensure strong, wideband microwave absorption 0.

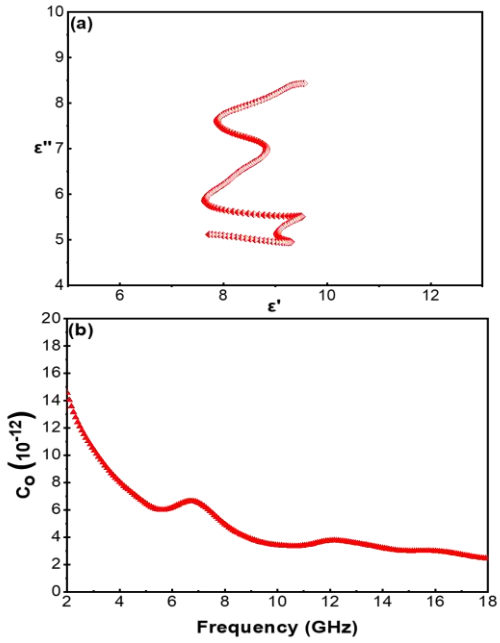


Figure 6: The typical Cole-semicircle curve (a) and C_0 - f values (b) of Carbon.

Fig. 6b presents the frequency dependence of the coefficient C_0, which is calculated from Equation: $C_0 = \mu''/(\mu'^2.f)$, where f is the frequency 0. Since C_0 is commonly used to evaluate magnetic loss from eddy currents, a constant value would indicate that eddy current loss dominates the absorption process. The variations can be explained by resonance effects and the microsphere structure of carbon. At low frequencies, dipoles and interfacial charges align with the electromagnetic field, enabling energy storage. With rising frequency, polarization weakens, while exchange-like resonance may appear at higher frequencies. Micro-scale induced current loops are also produced by conductive graphitic clusters in the presence of alternating fields. Resonance-like absorption is induced in non-magnetic carbon by the effective magnetic moments that align with the field, the result of these loops. Additionally, the dielectric and relaxation loss are increased by the formation of localized states and charge trapping by amorphous regions and structural defects. The observed C_0–f behavior is a result of induced currents, resonance, and defect-driven mechanisms 0.

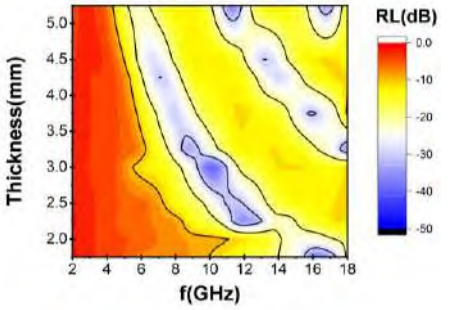


Figure 7: The reflection loss of Carbon

Reflection loss (RL) was investigated over 2–18 GHz with absorber thicknesses ranging from 1.75 to 5.25 mm. For practical use, RL values below –10 dB (corresponding to > 90 % absorption of incident EM waves) are generally required. As shown in Fig. 7, the D-glucose-derived carbon meets this standard across wide frequency ranges. Notably, an optimal RL of –39.8 dB was achieved at 10.1 GHz with a thickness of only 3.0 mm, accompanied by an effective absorption bandwidth extending to 12.5 GHz at the same thickness.

Table 1: Comparison of the microwave absorption properties with other absorbers

Absorber	RL_{min} (dB)	EAB (GHz)	d (mm)	Ref.
Graphene	-35.0	12	2.0	0
rGO	-38.4	16	3.5	0
Carbon from durian husks	-30.8	9.0	2.0	0
Carbon from rice husks	-43.0	3.7	1.5	0
Carbon from fir wood	-16.3	7.6	3.7	0
Carbon from D - Glucose	-39.8	12.5	3.0	This work

Based on the comparison in Table 1, D-glucose-derived carbon shows strong microwave absorption. Its performance exceeds graphene and rGO, though slightly below rice husk carbon, while offering a broader bandwidth than most biomass carbons. This balance of high loss, wide bandwidth, and moderate thickness makes it a promising absorber for practical applications, especially near 10 GHz.

The microwave absorption of spherical carbon derived from D-glucose is strongly determined by its hierarchical microstructure 0. The spherical morphology ensures uniform packing and isotropic interaction with incident waves, while abundant pores enable deep penetration of electromagnetic radiation. Multiple scattering within the porous spheres prolongs the propagation path, enhancing attenuation 0. Macropores provide conductive pathways that boost dielectric loss, mesopores enlarge the surface area and create abundant polarization interfaces, and micropores act as centers for dipole polarization 0. Together, these synergistic effects-supported by the defect-rich amorphous carbon from D-glucose-facilitate efficient impedance matching, strong dielectric loss, and broadband microwave absorption.

CONCLUSION

Spherical carbon derived from D-glucose is a high-purity, sustainable microwave absorber with a hierarchical porous structure of micro-, meso-, and macropores. This architecture enhances interfacial polarization, conduction loss, and multiple scattering, leading to strong attenuation of electromagnetic waves. The material achieved an excellent reflection loss of –39.8 dB at 10.1 GHz with only 3.0 mm thickness and an absorption bandwidth of 12.5 GHz. Its performance surpasses many biomass-derived carbons, offering a strong balance of high absorption efficiency and broad frequency coverage, making it a scalable and eco-friendly candidate for microwave absorption applications.

Acknowledgments: This work was supported by Le Quy Don Technical University, Vietnam.

References

1. J. Liu, M.Y. Yu, Z.Z. Yu and V. Nicolosi, Mater. Today. 66, 245-272 (2023).
2. Y. Zhang, Y. Huang, T. Zhang, H. Chang, P. Xiao, H. Chen, Z. Huang, Y. Chen, Advanced Materials, 27, 12, 2049-2053 (2015).
3. C.Y. Chen, N.W. Pu, Y.M. Liu, S.Y. Huang, C.H. Wu, M.D. Ger, Y.J. Gong, Y.C. Chou, Compos. B Eng., 114, 395-403 (2017).
4. T.Q. Dat, N.T. Ha, D.Q. Hung, J. Electron. Mater., 46, 3707-3713 (2017).
5. V.Q. Nguyen, M.D. Luu, D.T. Pham, T.L. To, Q.D. Tran, S.H. Pham, A.S. Hoang, Q.T. Doan, T.L. Nguyen, Ceram. Int., 50, 22B, 47136–47144 (2024).
6. T.T.V. Nga, N.T. Lan, T.T. Loan, Q.D. Tran, Journal of Science: Advanced Materials and Devices, 9, 3, 100758 (2024).
7. X. Chen, H. Liu, D. Hu, H. Liu, W. Ma, Ceram. Int., 47, 23749-23761 (2021).
8. R. Qiang, S. Feng, Y. Chen, Q. Ma and B. Chen, J. Colloid Interface Sci., 606, 1, 406-423 (2022)
9. Q.D. Tran, X.Q. Pham, T.T. Nguyen, D.V. Le, N.L.Nguyen, N.H. Ngo, T.A. Vu, V.H. Nguyen, V.T. Nguyen, T.A.X. Chu, Solid State Phenomena, 368, 9-16 (2024).
10. P.T. Tho, C.T.A. Xuan, N. Tran, N.Q. Tuan, W.H. Jeong, S.W. Kim, T.Q. Dat, V.D. Nguyen. T.N. Bach, T.D. Thanh, D.T. Khan and B.W. Lee, Ceram. Int., 48, 19, 27409-27419 (2022).
11. C.T.A. Xuan, P.T. Tho, T.Q. Dat, N.V. Khien, T.N. Bach, N.T.M. Hong, T.A. Ho, D.T. Khan, H.N. Toan and N. Tran, Surf. Interfaces., 39, 102890 (2023).
12. P.T. Tho, L.X. Hung, N. Tran, T.Q. Dat, V.D. Binh, N.T.K. Yen, T.A. Ho, T.A. Luu, N.Q. Hung, N.Q. Tuan, C.T.A. Xuan, Ceram. Int., 51, 22B, 37412–37424 (2025).
13. H. Zhang, B. Wang, A. Feng, N. Zhang, Z. Jia, Z. Huang, X. Liu and G. Wu, Compos. Part B Eng., 167, 690–699 (2019).
14. Z. Wu, Z. Meng, C. Yao, Y. Deang, G. Zhang and Y. Wang, Mater. Chem. Phys., 275, 125246 (2022).
15. Q. Yang, Y. Gao, T. Li, L. Ma, Q. Qi, T. Yang and F. Meng, Carbon, 226, 119203 (2024).

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VẬT LIỆU NANO WO_3 PHA CUBIC BẰNG PHƯƠNG PHÁP SẤY PHUN NHẰM ỨNG DỤNG CHO CẢM BIẾN KHÍ NO_2

Đỗ Đăng Trung[1,*], Nguyễn Đỗ Ý Nhi[2], Trần Thị Thu Hằng[3], Nguyễn Công Tú[2], Nguyễn Văn Hiếu[4]

[1]Khoa Cơ sở ngành PCCC, Trường Đại học PCCC, Số 243 Khuất Duy Tiến, Đại Mỗ, Hà Nội
[2]Khoa Vật lý kỹ thuật, Đại học Bách khoa Hà Nội, Số 1 Đại Cồ Việt, Bạch Mai, Hà Nội
[3]Khoa Kỹ thuật nhiệt, Trường Cơ khí, Đại học Bách khoa Hà Nội, Số 1 Đại Cồ Việt, Bạch Mai, Hà Nội
[4]Khoa Điện-Điện tử, Trường Kỹ thuật, Đại học Phenikaa, Đường Nguyễn Trác, Dương Nội, Hà Nội

*Email: trungdo81@gmail.com

Abstract:

Vật liệu có cấu trúc nano WO_3 đã được sử dụng rộng rãi cho cảm biến khí nhằm phát hiện một số khí độc hại trong môi trường. Trong nghiên cứu này, pha cubic của vật liệu nano WO_3 đã được chế tạo thành công bằng phương pháp lắng đọng acid ở nhiệt độ phòng kết hợp với kỹ thuật sấy phun. Hình thái và cấu trúc của vật liệu chế tạo được khảo sát bằng nhiễu xạ điện tử tia X (XRD), kính hiển vi điện tử quét hiệu ứng trường (FESEM) và đo diện tích bề mặt riêng BET. Cảm biến dựa trên cấu trúc nano WO_3 pha cubic đã được ứng dụng để phát hiện khí NO_2. Tính chất nhạy khí của cảm biến được khảo sát trong dải nồng độ 0,5–5 ppm khí NO_2 ở nhiệt độ từ 50-200 °C. Kết quả khảo sát tính chất nhạy khí của cảm biến cho thấy độ đáp ứng của cảm biến với 5 ppm khí NO_2 đạt giá trị cao nhất là 219 lần tại nhiệt độ là 150 °C. Ngoài ra, cảm biến khí thể hiện độ chọn lọc tốt khi đo với các khí CO, H_2S, H_2. Cơ chế nhạy khí của cảm biến với khí NO_2 cũng được giải thích. Nghiên cứu này cung cấp một phương pháp để chế tạo cấu trúc nano WO_3 pha cubic nhằm ứng dụng trong cảm biến khí.

Từ khóa: WO_3, vật liệu nano, cảm biến khí, NO_2.

GIỚI THIỆU

Nitrogen dioxide (NO_2) là một khí độc, không màu, chủ yếu sinh ra từ quá trình cháy của nhiên liệu hóa thạch, các cơ sở sản xuất công nghiệp, khí thải phương tiện giao thông và các đám cháy [1]. Khi nồng độ của khí NO_2 trong không khí vượt quá giới hạn cho phép, nó có thể ảnh hưởng đến sức khỏe của con người như viên phổi, hen suyễn, khó thở và thậm chí đe dọa đến tính mạng [2]. Do đó, việc phát triển các cảm biến khí có khả năng phát hiện và cảnh báo khí NO_2 trong không khí là cần thiết và thu hút được sự quan tâm nghiên cứu của các nhà khoa học.

Tungsten oxide (WO_3) là một chất bán dẫn loại n với vùng cấm rộng, tồn tại ở nhiều dạng cấu trúc pha khác nhau như triclinic, monoclinic, orthorhombic, tetragonal, hexagonal và cubic [3]. Các cấu trúc pha của WO_3 đặc biệt là pha monoclinic [4], orthorhombic [5], hexagonal [6], and triclinic [7] đã được nghiên cứu rộng rãi cho các ứng dụng cảm biến khí. Tuy nhiên, cảm biến khí dựa trên cấu trúc nano WO_3 pha cubic chưa có nhiều công trình đã công bố. Trong nghiên cứu này, các cấu trúc nano WO_3 pha cubic được tổng hợp bằng phương pháp sấy phun để ứng dụng trong cảm biến khí NO_2. Nghiên cứu tiến hành khảo sát cấu trúc tinh thể, hình thái, diện tích bề mặt riêng và các tính chất nhạy khí của cảm biến trên cơ sở vật liệu đã chế tạo.

THỰC NGHIỆM

Trước tiên, lấy 8,25 g sodium tungstate dihydrate ($Na_2WO_4.2H_2O$) hòa tan vào 25 mL nước tinh khiết và khuấy đều trong 15 phút. Sau đó, cho 20 mL dung dịch HNO_3 65 % vào dung dịch trên và khuấy đều cùng với nước tinh khiết. Dung dịch trên được khuấy liên tục trong hai giờ, sau đó chuyển vào bình Teflon để tiến hành lắng đọng axit ở nhiệt độ phòng. Sau 24 giờ, hình thành một huyền phù màu vàng, được rửa kỹ nhiều lần bằng nước cất. Huyền phù đã rửa sau đó được phân tán lại trong nước cất để tạo thành cặn rắn $WO_3.nH_2O$. Cặn rắn này được sấy bằng máy sấy phun ở 120 °C để thu được bột $WO_3.nH_2O$ màu vàng. Cuối cùng, bột được nung ở 200 °C trong hai giờ. Vật liệu thu được được sử dụng để phân tích hình thái, cấu trúc và khảo sát tính chất nhạy khí của cảm biến.

Quy trình chế tạo cảm biến khí: Trước hết, 0,1 g bột WO_3 đã nung được phân tán trong 5 mL dimethylformamide (DMF) để thu được huyền phù. Sau đó, lấy 2 µL huyền phù này nhỏ lên điện cực và nhanh chóng sấy trong lò ở 80°C trong 2 phút. Bước này được lặp lại 4 lần để tạo thành cảm biến khí. Cuối cùng, các cảm biến được sấy ở 80 °C trong 5 giờ, sau đó nung ở 200 °C trong 2 giờ để loại bỏ hoàn toàn DMF.

Hình 1: Quy trình chế tạo vật liệu nano WO_3 pha cubic bằng phương pháp sấy phun

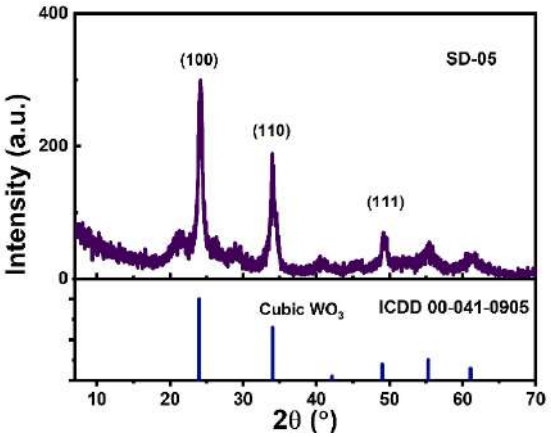
Tính chất nhạy khí của cảm biến khí được khảo sát bằng hệ thống đo tự động chế tạo trong phòng thí nghiệm. Điện trở chuyển tiếp của cảm biến được đo và ghi lại bằng phương pháp hai đầu dò sử dụng thiết bị Keithley 2602A System Source Meter, kết nối với máy tính. Nồng độ khí cần đo được điều chỉnh bằng cách thay đổi tỷ lệ pha trộn thể tích giữa không khí khô và khí thử nghiệm (NO_2, CO, H_2, H_2S) từ buồng khí chuẩn thông qua hệ thống điều khiển lưu lượng khối (mass flow controller). Độ đáp ứng của cảm biến được tính bằng công thức R_g/R_a đối với khí oxi hóa và R_a/R_g đối với khí khử, trong đó R_a và R_g lần lượt là điện trở của cảm biến khi tiếp xúc với không khí và khí thử.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Kết quả khảo sát hình thái, cấu trúc của vật liệu nano WO_3 pha cubic

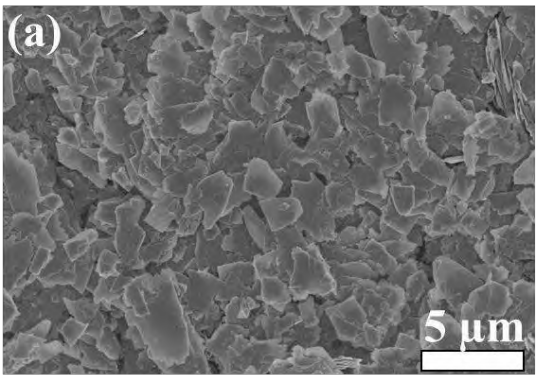
Hình 2 trình bày kết quả khảo sát cấu trúc pha của vật liệu sau khi nung ở 200 ^oC bằng phân tích phổ nhiễu xạ điện tử tia X (XRD). Kết quả XRD cho thấy mẫu vật liệu có các đỉnh nhiễu xạ phù hợp với cấu trúc WO_3 pha cubic (thẻ chuẩn ICDD số 00-041-0905) với hằng số mạng a = b = c = 3,714 Å, α = β = γ = 90º. Các đỉnh nhiễu xạ tại các góc 2θ lần lượt là 23,9°, 33,98°, 49,25°, 55,25° và 61,07° tương ứng với các mặt tinh thể (100), (110), (111), (210) và (211) của vật liêu WO_3 pha cubic. Ngoài ra, không phát hiện thấy các pha khác hoặc tạp chất nào trong phổ XRD của mẫu SD-05.

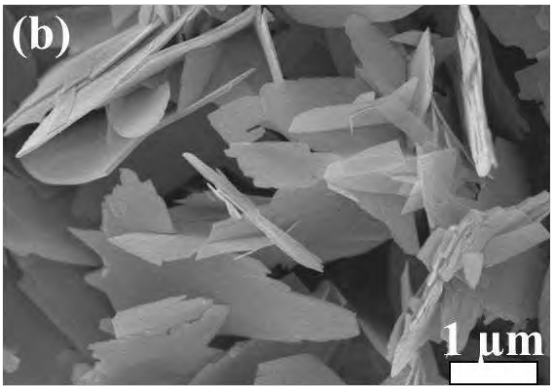
Hình thái của vật liệu WO_3 pha cubic được khảo sát bằng kính hiển vi điện từ quét phát xạ trường (FESEM) với độ phóng đại khác nhau như trên Hình 3. Trên ảnh FESEM Hình 3a với độ phóng đại 5.000 lần chúng ta có thể dễ dàng quan sát thấy các tấm nano được hình thành với kích thước khác nhau. Ngoài ra, trên Hình 3b với độ phóng đại 10.000 lần thì có thể thấy các tấm nano mỏng, có độ dày trung bình khoảng 42 nm.



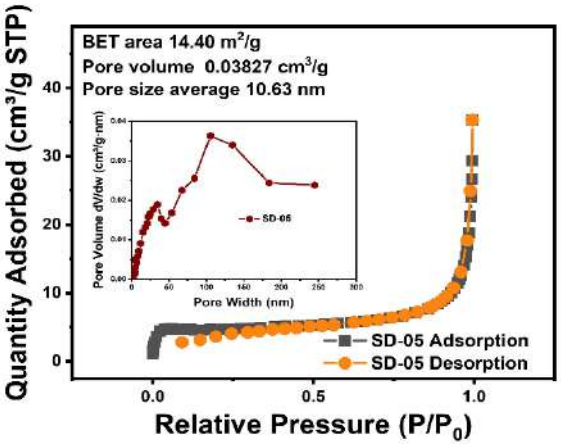
Hình 2: Giản đồ nhiễu xạ điện tử tia X của mẫu SD-05

Diện tích bề mặt riêng của vật liệu là một thông số quan trọng để đánh giá khả năng ứng dụng trong cảm biến khí của vật liệu. Kết quả đo diện tích bề mặt riêng của mẫu được thực hiện bằng phân tích BET, như được trình bày trong Hình 4. Kết quả khảo sát chỉ ra rằng diện tích bề mặt riêng của mẫu là 14.4 m^2/g, trong khi thể tích lỗ trống là 0,03827 cm^3/g.





Hình 3: Ảnh FESEM của mẫu SD-05 với độ phóng đại 5000 lần (a) và 10000 lần (b)

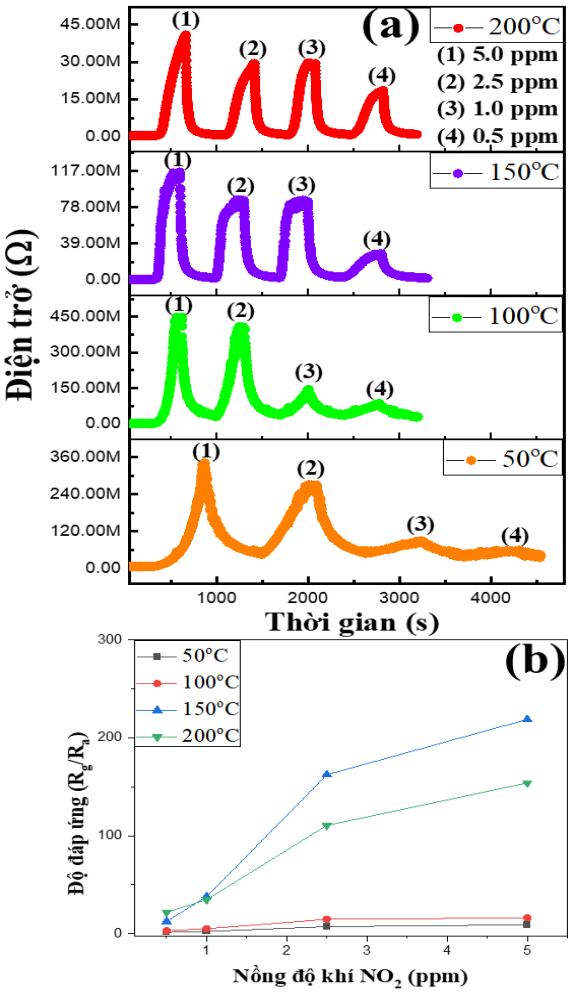


Hình 4: Đường đẳng nhiệt hấp phụ/giải hấp phụ N_2 và phân bố kích thước lỗ xốp (hình nhỏ chèn) của cảm biến SD-05

Kết quả khảo sát tính chất nhạy khí của cảm biến trên cơ sở vật liệu WO_3 pha cubic

Tính chất nhạy khí của cảm biến SD-05 với khí NO_2 ở nhiệt độ từ 50-200 ^oC được thể hiện trong Hình 5. Kết quả khảo sát tính chất nhạy khí cho thấy điện trở của cảm biến tăng mạnh khi tiếp xúc với khí NO_2, sau đó giảm xuống và trở về giá trị ban đầu khi tiếp xúc với không khí khô (Hình 5a). Điều này chứng tỏ vật liệu là chất bán dẫn loại n đối với khí oxy hóa (NO_2). Độ đáp ứng của cảm biến tăng khi nhiệt độ làm việc tăng từ 50 °C đến 150 °C, sau đó giảm khi nhiệt độ tiếp tục tăng lên 200 °C. Nhiệt độ làm việc tối ưu là 150°C (Hình 5b). Độ đáp ứng của cảm biến SD-05 đối với khí NO_2 ở các nồng độ 0,5; 1; 2,5 và 5 ppm tại 150 °C lần lượt là 12,7; 37,9; 162,5 và 219 lần. Do đó, cảm biến SD-05 có độ đáp ứng cao nhất đối với 5 ppm NO_2 ở 150 °C.

Thời gian đáp ứng và hồi phục có thể được sử dụng để đánh giá hiệu quả và độ tin cậy của cảm biến. Hình 6a thể hiện thời gian đáp ứng - hồi phục của cảm biến SD-05 đo tại 150 °C đối với 5 ppm NO_2, với thời gian đáp ứng khoảng 176 giây và thời gian hồi phục khoảng 118 giây. Độ đáp ứng của cảm biến SD-05 với 5 ppm NO_2 và 50 ppm CO, H_2, H_2S ở 150 ^oC chỉ ra trên Hình 6b. Có thể nhận thấy, độ đáp ứng của cảm biến SD-05 với 5 ppm NO_2 cao hơn 100 lần so với độ đáp ứng của cảm biến khi đo với 50 ppm CO, H_2 và H_2 ở 150 ^oC. Như vậy, cảm biến SD-05 chọn lọc tốt với khí NO_2 ở nhiệt độ khảo sát.



Hình 5: Sự thay đổi điện trở của cảm biến với khí NO_2 ở nhiệt độ 50-200 ^oC (a) và sự thay đổi độ đáp ứng của cảm biến theo nồng độ (b)

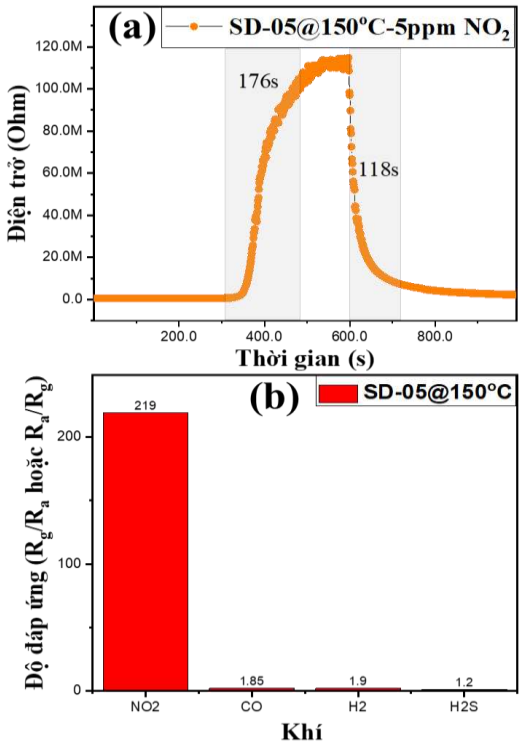
Cơ chế nhạy khí NO_2 của cảm biến: trong không khí, khí oxy sẽ bị hấp phụ lên bề mặt vật liệu, tạo ra các oxy hoạt hóa (như O_2^- và O^-) ở các nhiệt độ làm việc khác nhau. Các electron tự do sau đó bị giữ lại trong vùng dẫn của vật liệu. Quá trình này tạo ra một lớp nghèo điện tử trên bề mặt vật liệu, dẫn đến giảm nồng độ hạt tải điện và làm điện trở tăng lên. Khi khí NO_2 được thổi vào, nó không chỉ bị hấp phụ trên bề mặt mà còn tương tác với oxy hoạt hóa, cụ thể là:

$$NO_{2(k)} \rightarrow NO_{2(ad)} \quad (1)$$

$$NO_{2(ad)} + e^- \rightarrow NO^-_{2(ad)} \quad (2)$$

$$NO^-_{2(ad)} + O^- + 2e^- \rightarrow NO^-_{2(ad)} + 2O^{2-} \quad (3)$$

Do đó, khi tiếp xúc với khí NO_2, nhiều electron hơn bị rút khỏi bề mặt WO_3, làm giảm nồng độ hạt tải, mở rộng bề rộng lớp nghèo điện tử và làm tăng điện trở. Khi ngắt khí NO_2, các electron bị giữ bởi các phân tử NO_2 sẽ được giải phóng trở lại vùng dẫn, làm giảm bề rộng lớp nghèo điện tử và giảm điện trở của cảm biến.



Hình 6: Thời gian đáp ứng-hồi phục của cảm biến SD-05 với 5 ppm NO_2 ở 150 ^oC (a) và độ chọn lọc của cảm biến đo với 5 ppm NO_2, 50 ppm CO, 50 ppm H_2, 50 ppm H_2S ở 150 ^oC (b)

KẾT LUẬN

Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã chế tạo thành công vật liệu nano WO_3 pha cubic bằng phương pháp lắng đọng acid kết hợp với sấy phun, đặc biệt pha cubic của vật liệu WO_3 ít được ứng dụng cho cảm biến khí. Kết quả khảo sát tính chất nhạy khí của cảm biến trên cơ sở vật liệu chế tạo được cho thấy cảm biến có độ đáp ứng rất tốt, đạt 219 lần với 5 ppm NO_2 ở nhiệt độ tối ưu 150^{o}C. Ngoài ra, cảm biến SD-05 có thời gian đáp ứng và hồi phục lần lượt là 176 và 118 s, đồng thời thể hiện độ chọn lọc tốt so với các khí CO, H_2, H_2S ở cùng nhiệt độ.

Lời cảm ơn: Công trình này được thực hiện với sự hỗ trợ về kinh phí của Quỹ Phát triển khoa học và công nghệ quốc gia (Nafosted) theo đề tài 103.02-2023.37.

Tài liệu tham khảo

1. A. V. Agrawal, N. Kumar, M. Kumar, Strategy and Future Prospects to Develop Room-Temperature-Recoverable NO_2 Gas Sensor Based on Two-Dimensional Molybdenum Disulfide, Nano-Micro Lett, 13 1–58 (2021).
2. H. Pan, C. Yang, W. Zheng, X. Liu, Y. Wan, J. Zhang, Dual sensitization of three-dimensional ordered macroporous Co_3O_4 thin films with Pt/Rh for enhanced NO_2 detection, Sensors and Actuators B. Chem. 390 ,133876 (2023).
3. H. Zheng, J.Z. Ou, M.S. Strano, R.B. Kaner, A. Mitchell, K. Kalantar-zadeh, Nanostructured Tungsten Oxide-Properties, Synthesis& Applications, Adv. Funct. Mater, 21, 2175–2196 (2011).
4. Z. Wan, C. Ge, L. Bai, S. Hussain, G. Liu, G. Qiao, M. Wang, Sol-gel-derived WO_3 thin films with structure-dependent NO_2 sensing properties, Ceramics International, 50, 36900-36907 (2024).
5. S. Tripathi, D. Tripathi, R.K. Rawat, P. Chauhan, Room temperature operable solid-state sensors for selective methanol vapour detection from orthorhombic WO_3 nanoplates, Mater. Lett, 335, 133840 (2023).
6. X. Wang, X. Meng, Y. Zhu, W. Gao, Design of ultrahigh-response gas sensor based on Pd-WO_3/WS_2 ternary nanocomposites for ultrafast hydrogen detection, Sensors & Actuators B, 401, 134991 (2024).
7. L. Han, J. Chen, Y. Zhang, Y. Liu, L. Zhang, S. Cao, Facile synthesis of hierarchical carpet-like WO_3 microflowers for high NO_2 gas sensing performance, Mater. Lett, 210, 8–11 (2018).

NGHIÊN CỨU ẢNH HƯỞNG CỦA THÔNG SỐ CÔNG NGHỆ PHUN PHỦ NHIỆT KHÍ CHÁY ĐẾN ĐẶC TÍNH LỚP PHỦ VỚI HỆ BỘT PHUN Al-Mg-Si-Zn

Trịnh Văn Trung[1], Nguyễn Tuấn Hồng[2], Dương Văn Thiết[3], Vũ Văn Khánh[4,*]

[1]Khoa Kỹ thuật Vật liệu, Trường Vật Liệu, Đại học Bách Khoa Hà Nội, Số 01 Đại Cồ Việt, Hai Bà Trưng, Hà Nội
[2]Trung tâm Nghiên cứu và Phát triển Công nghệ cao, VAST, Số 18 Hoàng Quốc Việt, Nghĩa Đô, Hà Nội
[3]Trường Cơ khí – Ô tô, Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội, Số 298 Cầu Diễn, Tây Tựu, Hà Nội
[4]Khoa Cơ khí, Trường Đại học Sư phạm Kỹ thuật Nam Định, Đường Phù Nghĩa, Nam Định

*Email: vukhanh.bk@gmail.com

Tóm tắt:

Phun phủ nhiệt là công nghệ được sử dụng rộng rãi trong sản xuất công nghiệp để tạo ra các màng phủ nhằm bảo vệ chống ăn mòn và mài mòn,… Tuy nhiên, đặc tính cấu trúc và tính chất của lớp phủ chịu ảnh hưởng rất lớn của phương pháp phun phủ và các thông số công nghệ. Bài báo này tập trung nghiên cứu ảnh hưởng của các thông số chính đến chiều dày, độ xốp và độ cứng của lớp phun phủ nhiệt chế tạo bằng hệ phun phủ khí cháy với bột phun Al-Mg-Si-Zn. Các mẫu thép SUS304 được phun phủ và khảo sát với các thông số công nghệ: như khoảng cách (15,5-18,5 mm), áp suất khí nén (1-4 bar), thời gian phun (15-45 s), và góc phun (45^o-90^o). Mẫu sau khi phun phủ được đem đi phân tích bằng các phương pháp như hiển vi quang học, nhiễu xạ tia X, hiển vi điện tử quét SEM, phổ kế tán sắc năng lượng EDS, đo độ cứng và xác định tỷ lệ lỗ (độ) xốp. Kết quả nhận thấy bề mặt bề mặt lớp phủ không xuất hiện vết nứt, không bị bong tróc, tuy nhiên có nhiều lỗ xốp và độ cứng của lớp phủ thấp (trung bình khoảng 69 HV). Độ xốp thấp nhất (20,1 %) thu được ứng với mẫu phun với chế độ: góc phun 90^o, thời gian 30 s, khoảng cách 17,5 cm, khí nén 2 bar. Chiều dày lớp phủ dày nhất (1146,9 μm) thu được ứng với mẫu phun với chế độ góc phun 90^o, áp suất khí nén 1 bar, thời gian 30 s, khoảng cách 17,5 cm.

Từ khóa: Phun phủ nhiệt, phun phủ khí cháy, phun phủ bột nhôm.

GIỚI THIỆU

Ngày nay, các công nghệ phủ bề mặt như lắng đọng pha hơi hóa học (CVD), lắng đọng pha hơi vật lý (PVD) và phun phủ nhiệt được ứng dụng rất nhiều để tạo ra các lớp phủ trên bề mặt vật liệu nền nhằm cải thiện các tính chất: nâng cao khả năng chống mài mòn, chống ăn mòn, hay cải thiện đặc tính tương thích sinh học [1, 2].

Đối với các chi tiết có kích thước lớn và làm việc trong môi trường chịu mài mòn, chịu ăn mòn thì việc thay thế khó khăn, chi phí cao. Vì vậy, việc phục hồi nâng cao chất lượng bề mặt để kéo dài tuổi thọ cho chi tiết là vấn đề cấp bách và phương pháp phun phủ nhiệt là một giải pháp hiệu quả để giải quyết vấn đề này. Có nhiều phương pháp phun phủ nhiệt như: phun khí cháy, phun hồ quang điện, phun nổ, phun plasma, HVOF. Trong đó, phương pháp phun khí cháy là một phương pháp tương đối đơn giản và hiệu quả kinh tế [1-6]. Các vật liệu phun phủ có thể là Al [7], Al-Zn [8], Al-Zn-Si [9], Al-Mg [10]. Việc sử dụng đồng thời các nguyên tố như Al, Mg, Zn, Si thường nhằm mục đích nâng cao khả năng chống ăn mòn. Tuy nhiên, việc áp dụng công nghệ phun phủ khí cháy cho vật liệu trên cơ sở nhôm Al-Mg-Si-Zn chưa được nghiên cứu rộng rãi.

Nghiên cứu này sẽ tập trung vào việc áp dụng công nghệ phun khí cháy bằng hệ thống tự xây dựng với vật liệu bột phun trên cơ sở nhôm và đánh giá ảnh hưởng của một số thông số công nghệ chính như khoảng cách, thời gian, áp suất và góc phun đến chiều dày, độ xốp và độ cứng của lớp phun phủ nhiệt Al-Mg-Si-Zn.

THỰC NGHIỆM

Mẫu thép SUS304 được sử dụng là vật liệu nền, trước khi phun phủ được làm sạch bằng cách rung siêu âm trong dung dịch acetone trong 15 phút để đảm bảo độ bám dính và chất lượng lớp phủ tốt. Sau đó mẫu thép được cố định trên đồ gá rồi tiến hành phun phủ với các chế độ như Bảng 1 trình bày.

Các mẫu thép sau khi phủ được khảo sát hình thái bề mặt, tổ chức tế vi, chiều dày lớp phủ, độ cứng và độ xốp bằng các phương pháp: nhiễu xạ tia X, hiển vi quang học, hiển vi điện tử quét SEM, phân tích

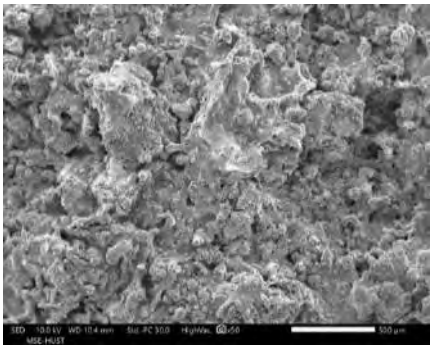
phổ tán sắc năng lượng EDS, thiết bị đo độ cứng Vicker (Duramin 2, Struers). Độ xốp của mẫu được xác định thông qua phân tích hình ảnh mặt cắt ngang bằng phần mềm ImageJ. Quá trình phân tích được kiểm tra trên 3 vùng khác nhau của ảnh và lấy giá trị trung bình.

Bảng 1: Chế độ thí nghiệm

Chế độ công nghệ Khí cháy: oxy 2 (bar) + acetylen 0,7 (bar)	**Ký hiệu mẫu**	**Giá trị**
Khoảng cách: + Thời gian: 20 (s) + Khí nén: 2 (bar) + Góc phun: 90^o	K.C.1	15,5 (cm)
	K.C.2	16,5 (cm)
	K.C.3	17,5 (cm)
	K.C.4	18,5 (cm)
Áp suất khí nén: + Thời gian: 30 (s) + Khoảng cách: 17,5 (cm) + Góc phun: 90^o	A.S.1	1 bar
	A.S.2	2 bar
	A.S.3	3 bar
	A.S.4	4 bar
Thời gian phun: + Khoảng cách: 17,5 (cm) + Khí nén: 2 (bar) + Góc phun: 90^o	T.G.1	15 (s)
	T.G.2	25 (s)
	T.G.3	35 (s)
	T.G.4	45 (s)
Góc phun: + Thời gian: 30 (s) + Khoảng cách: 17,5 (cm) + Khí nén: 2 (bar)	G.P.1	90^o
	G.P.2	80^o
	G.P.3	70^o
	G.P.4	45^o

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

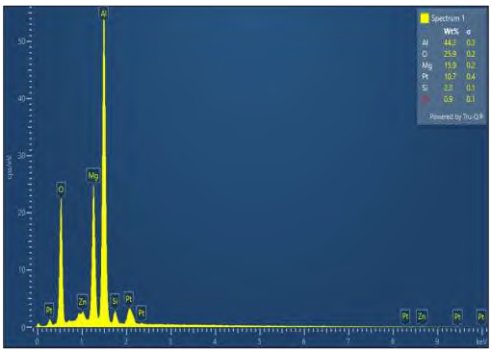
Các thí nghiệm được tiến hành theo bảng chế độ công nghệ, kết quả cho thấy đã tạo được lớp phủ hình thành trên nền thép SUS304, bề mặt bề mặt lớp phủ không xuất hiện vết nứt và không bị bong.



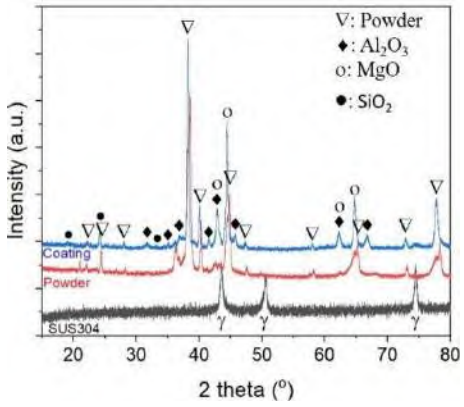
Hình 1: Ảnh SEM bề mặt của mẫu A.S.1

Ảnh SEM (Hình 1) bề mặt lớp phủ cho thấy bề mặt lớp phủ không đồng đều có thể là do kích thước hay hình dạng ban đầu của bột không đồng nhất và bột phun có phần chưa nóng chảy hoàn toàn. Kết quả này thể hiện bản chất của phương pháp phun phủ nhiệt với bề mặt lớp phủ thường không đều và có độ nhám cao [1].

Hình 2 chỉ ra phổ tán sắc năng lượng (EDS) của mẫu A.S.1 với thành phần của lớp phủ bao gồm các nguyên tố chính như là Al, O, Mg, Si,… Một lượng nhỏ Zn cũng được phát hiện. Kết quả cho thấy thành phần hóa học của bột phun của nhà cung cấp thương mại chủ yếu chứa Al, Mg, Si và Zn. Oxy xuất hiện do quá trình oxi hóa ở nhiệt độ cao khi phun phủ. Ngoài ra, Pt xuất hiện là do quá trình phủ màng dẫn điện khi chuẩn bị mẫu.



Hình 2: Phân tích EDS của lớp phun phủ của mẫu A.S.1.



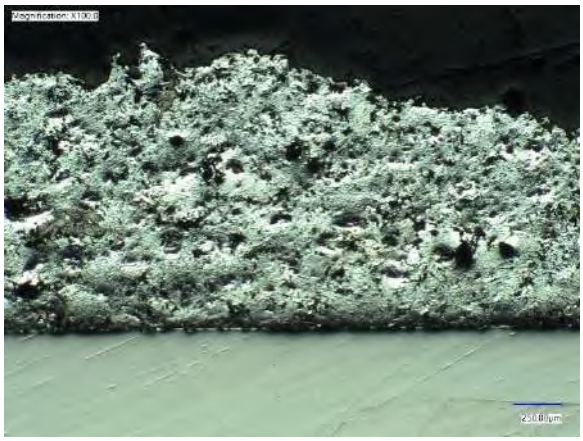
Hình 3: Giản đồ nhiễu xạ tia X của đế thép SUS304, bột phun và mẫu phun phủ nhiệt của mẫu A.S.1

Hình 3 là kết quả phân tích XRD (nhiễu xạ tia X) cho thấy nền thép là thép không gỉ SUS304 với pha austenit γ đặc trưng của thép này. Giản đồ nhiễu xạ của các mẫu phủ (coating) không thấy các đỉnh nhiễu xạ của pha γ (nền thép) chứng tỏ lớp phủ dày. Sau khi phun phủ thì thành phần pha của lớp phủ có

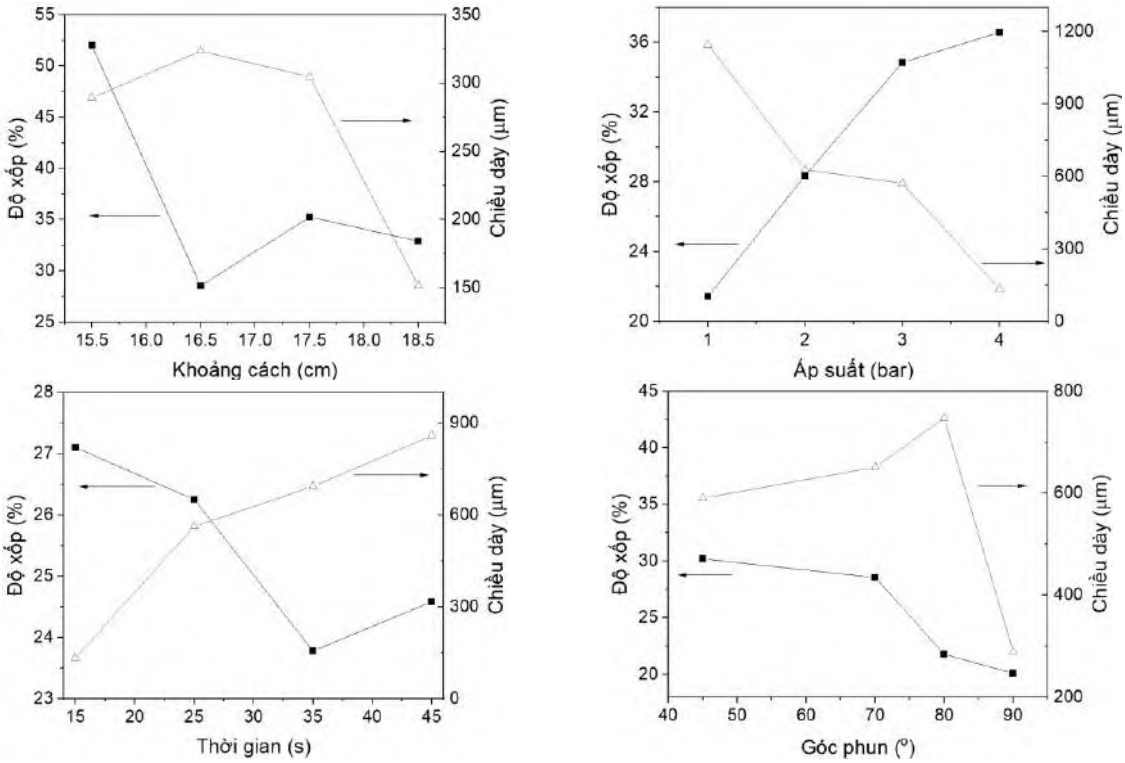
thành phần pha tương tự với bột phun (powder). Kết quả cho thấy các pha của lớp phủ chủ yếu là tương tự giống vật liệu bột in ban đầu (chứa Al, $Al_{12}Mg_{17}$, Mg_2Si và $Mg_{32}(Al,Zn)_{49}$) và Al_2O_3 cũng như các oxit khác như MgO, SiO_2 hình thành sau khi bột phun bị oxy hóa ở nhiệt độ cao khi phủ.

Hình 4 thể hiện ảnh mặt cắt ngang của mẫu A.S.1. Kết quả thấy lớp phủ có chứa nhiều lỗ xốp và có chiều dày trung bình 1146,9 μm. Độ cứng của các mẫu tương đối thấp và không đồng đều nhưng chênh lệch không nhiều. Nguyên nhân là do bên trong lớp phủ vẫn còn tồn tại rất nhiều lỗ xốp (Hình 4) làm cho độ cứng của lớp phủ thấp (trung bình khoảng 69 HV so với độ cứng của nền thép SUS304 là 184 HV).

Hình 5 thể hiện ảnh hưởng của khoảng cách, áp suất, thời gian và góc phun đến độ xốp và chiều dày của lớp phủ. Kết quả cho thấy khoảng cách bằng 16,5 μm thì lớp phủ sít chặt nhất. Sự phụ thuộc của độ xốp vào khoảng cách và thời gian tương đối phức tạp và không tuyến tính có thể là do sự thay đổi nhiệt độ và động năng của bột trong quá trình bay đến và phủ lên trên bề mặt của mẫu thép [11]. Áp suất [12] càng lớn thì động năng của vật liệu phun phủ càng cao nên độ xốp càng tăng. Góc phun ảnh hưởng đến hướng và cách thức hạt va chạm với bề mặt nền. Góc phun nhỏ (ví dụ 45°) có thể tạo ra cấu trúc lớp phủ nghiêng, tăng độ xốp và giảm độ bền cơ học. Góc phun lớn (90°) giúp hạt va chạm vuông góc, tạo lớp phủ đồng nhất và giảm độ xốp [13]. Độ xốp thấp nhất (20,1 %) thu được ứng với mẫu G.P.1.



Hình 4: Hình ảnh hiển vi quang học mặt cắt ngang của mẫu A.S.1



Hình 5: Ảnh hưởng của khoảng cách, áp suất, thời gian và góc phun đến độ xốp và chiều dày của lớp phủ

Dựa vào kết quả thể hiện trên Hình 5, ban đầu khoảng cách tăng từ 15,5 cm lên 16,5 cm thì độ dày tăng nhẹ nhưng khi tiếp tục tăng khoảng cách phun thì chiều dày của lớp phủ giảm xuống. Có thể thấy với các thông số công nghệ khác không đổi thì ở khoảng cách phun là 16,5 cm thì lượng vật liệu đến

và bám vào bề mặt lớn nhất khiến chiều dày lớp phu phủ cao nhất nhưng khi tăng khoảng cách thì lượng vật liệu không phân bố tập trung nhiều nhất vào vị trí bề mặt của mẫu mà một phần sẽ bị phân tán ra ngoài bề mặt khỏi nền thép không gỉ SUS304 khiến cho chiều dày lớp phủ giảm xuống. Áp suất quá lớn dẫn đến hiện tượng va đập mạnh của lớp phủ vào bề mặt mẫu dễ gây bong tróc vật liệu khỏi bề mặt mẫu và suy giảm chiều dày. Dựa vào đồ thị biểu diễn sự thay đổi của chiều dày lớp phủ theo thời gian phun (Hình 5) ta nhận thấy khi tăng thời gian phun thì chiều dày lớp phủ càng tăng. Điều này khá phù hợp vì khi tăng thời gian phun thì lưu lượng bột được cấp cho quá trình phun càng nhiều, số lượng hạt phun bị nóng chảy bay đến bề mặt mẫu để tạo thành lớp phủ càng lớn do đó thời gian phủ càng lớn thì lớp phủ càng dày. Chiều dày của lớp phủ ở các góc phun khác nhau sẽ có chiều dày khác nhau. Nguyên nhân là do với mỗi góc phun khác nhau thì mẫu sẽ nhận được luồng lưu lượng bột khác nhau bay tới bề mặt của mẫu. Một lượng vật liệu nhất định sẽ có khả năng bị trượt khỏi bề mặt mẫu khi góc phun nhỏ (45^o). Chiều dày lớp phủ đạt giá trị cao nhất khi góc phun 80^o sau đó giảm với các góc phun 90^o (có thể do quá trình va đập trực diện sẽ làm bong tróc vật liệu lớp phủ trên bề mặt mẫu trong quá trình phun. Chiều dày cao nhất (1146,9 μm) thu được ứng với mẫu A.S.1.

KẾT LUẬN

Một số kết luận chính có thể tổng kết như sau:

- Lớp phủ được hình thành có thành phần pha tương tự của bột vật liệu in. Một số oxit như Al_2O_3, MgO và SiO_2 hình thành trên bề mặt lớp phủ do quá trình oxy hóa bởi nhiệt độ cao của nguồn khí cháy.

- Độ cứng của lớp phủ không cao (thậm chí thấp hơn nền thép) do trong lớp phủ vẫn tồn tại nhiều lỗ xốp.

- Độ xốp của các mẫu phủ là rất lớn, thấp nhất (20,1%) thu được ứng với mẫu G.P.1 (góc phun 90^o, thời gian 30 s, khoảng cách 17,5 cm, khí nén 2 bar). Chiều dày cao nhất (1146,9 μm) thu được ứng với mẫu A.S.1 (áp suất khí nén 1 bar, góc phun 90^o, thời gian 30 s, khoảng cách 17,5 cm).

Lời cảm ơn: Đề tài này được thực hiện dưới sự hỗ trợ kinh phí của Bộ Giáo dục và Đào tạo, mã số đề tài: B2024.BKA.15.

Tài liệu tham khảo

1. M.I. Boulos, P.L. Fauchais, and J.V.R. Heberlein, Thermal spray fundamentals from powder to part, Springer Nature Switzerland AG, 6330 Cham (2021).
2. J.R. Davis, Davis & Associates, Handbook of thermal spray technology, ASM International, (2005).
3. L. Pawlowski, The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings,John Wiley & Sons Ltd, The Atrium, Southern Gate, Chichester, West Sussex PO19 8SQ (2008).
4. F.W. Bach, K. Mohwald, A. Laarmann, T. Wenz, Modern surface technology, Wiley-VCH (2006).
5. T. Burakowski, T. Wierzchon, Surface engineering of metals: Principles, equipments, technologies, CRC Press LLC, (1999).
6. L. Thakur and H. Vasudev, Thermal Spray Coatings, CRC Press LLC, (2022).
7. R.M.H.P. Rodriguez, R.S.C. Paredes, S.H. Wido, and A. Calixto, Comparison of aluminum coatings deposited by flame spray and by electric arc spray,Surf. Coat. Technol., vol. 202, no. 1, pp. 172–179, (2007).
8. A. Gulec, O. Cevher, A. Turk, F. Ustel, and F. Yilmaz, Accelerated corrosion behaviors of Zn, Al and Zn/15Al coatings on a steel surface accelerated corrosion behaviors of Zn, Al and Zn/15Al coatings on a steel surface,Materials and technology 45 (5), 477–482, (2011).
9. H.Q. Yang, Z.J. Yao, D.B. Wei, W.B. Zhou, G.X. Yin, and L.X. Feng, Anticorrosion of thermal sprayed Al-Zn-Si coating in simulated marine environments,Surface Engineering, vol. 30, no. 11, pp. 801–805, (2014).
10. K.R. Baldwin, R.I. Bates, R.D. Arnell, and C.J. E. Smith, aluminium-magnesium alloys as corrosion resistant coatings for steel,Surface Engineering, 30 (11), 801-805 (2014).
11. R.A. Abbas, S.A. Ajeel, M.A. Ali Bash, and M.J. Kadhim, The influence of spray distance on the assessment of porosity in YSZ thermal barrier coating,Proceedings of4th International Conference on Materials Engineering & Sciencein AIP Conference Proceedings, American Institute of Physics Inc. (2022).
12. J.G. Odhiambo, W.G. Li, Y.T. Zhao, and C.L. Li, Porosity and its significance in plasma-sprayed coatings,Coatings, 9(7), 460 (2019).
13. Z. Tang *et al.*, Influence of spray angle on particle deposition and thermal shock lifetime of embedded micro-agglomerated particle coatings,Coatings, 14 (2), 199 (2024).

BIO-INSPIRED CHITOSAN-BASED NANOSTRUCTURES FOR OPTICAL ENHANCEMENT, ANTI-ICING AND WATER REPELLENT SURFACES

Thanh-Binh Nguyen*, Hanh Vu Thi Hong, Thuy Chi Do, Dang Van Sang, Nguyen Thi Huong

Faculty of Physics in Education, Thai Nguyen University of Education - TNU,
Phan Dinh Phung Ward, Thai Nguyen Province

*Email: binhnt@tnue.edu.vn

Abstract:

Bio-inspired surface functionalization offers a promising route to develop multifunctional transparent materials for outdoor applications. In this work, chitosan particles with diameters of 400 nm were deposited as a monolayer on glass substrates, followed by plasma treatment to generate a moth-eye-like nanostructure. The plasma-reshaped chitosan particles provided a graded refractive index profile, which effectively suppressed Fresnel reflections and enhanced optical transmittance from ~88 % (bare glass) to 92-93 % across the visible spectrum. The use of naturally derived chitosan not only ensured environmental sustainability but also enabled scalable fabrication through solution-based deposition. Beyond optical performance, the functionalized surface can be further tailored by applying a thin polymer overlayer. Such coatings are known to impart water repellence and anti-icing properties, which are highly desirable for outdoor operation in harsh environments. While the addition of a polymer film may slightly reduce transparency, it can significantly increase anti-reflective behavior by complementing the moth-eye-like nanostructure and introducing additional hydrophobicity. This synergistic combination of enhanced transmittance, controlled wettability, and ice resistance positions the chitosan-based, plasma-treated glass as a versatile platform for multifunctional transparent surfaces. Potential applications include photovoltaic cover glass, protective architectural glazing, and optical devices requiring high transparency, durability, and resistance to environmental fouling.

Keywords: Chitosan nanoparticles, plasma treatment, moth-eye structure, anti-reflective, anti-icing.

INTRODUCTION

Transparent functional materials have been intensively studied due to their crucial role in modern technologies, such as solar energy harvesting, architectural glazing, and protective coatings for outdoor optical devices. However, conventional glass still faces significant limitations, including Fresnel reflection losses at the air-glass interface, lack of inherent water repellency, and poor resistance to ice accumulation. These drawbacks lower energy efficiency in photovoltaics, reduce visibility in smart windows, and complicate maintenance in outdoor optical systems [1, 2].

In nature, the eyes of moths offer a unique source of inspiration. Their nanostructured corneal surface suppresses reflection by gradually modulating the refractive index, making the eyes highly transparent and less visible to predators [3, 4]. Mimicking such a surface on transparent materials can yield significant optical benefits. While numerous approaches, such as lithography or nanoimprint, have been attempted, they are often expensive, complex, and not easily scalable. In contrast, bio-derived chitosan nanoparticles offer a cost-effective, sustainable, and solution-processable alternative for constructing moth-eye-like nanostructures[5-7].

The present study combines the deposition of chitosan nanoparticles with plasma treatment to fabricate a functional nanostructured surface on glass. Beyond the improved transparency and anti-reflective effect, we also demonstrate that a polymer thin film can further enrich the multifunctionality by imparting superhydrophobic and anti-icing properties. These enhancements are essential for real-world outdoor applications where surfaces are continuously exposed to sunlight, rain, humidity, and frost.

Transparent materials with enhanced functionalities are essential for a wide range of outdoor applications, including photovoltaic modules, architectural glazing, and optical devices. Conventional glass suffers from high surface reflection, limited water repellency, and strong ice adhesion, which restricts its efficiency and durability under practical conditions. Inspired by natural moth-eye structures, nanostructured surfaces can offer improved light transmittance by creating a graded refractive index profile. Additionally, bio-derived materials, such as chitosan, provide a sustainable route for fabricating these nanostructures. In this work, we report a chitosan-based plasma treatment strategy for fabricating

moth-eye-like nanostructures on glass and analyzing their optical and surface properties.

EXPERIMENTAL

Chitosan particles with a size of 400 nm were synthesized through ionic gelation and subsequently deposited onto cleaned glass substrates via a dip-coating process to achieve a uniform monolayer [8]. The particle layer was then exposed to oxygen plasma to reduce the particles' size, followed by a mixed plasma (O_2:H_2:CF_4) treatment from the vertical direction, which produced a moth-eye-like surface morphology. Surface morphology was characterized using scanning electron microscopy (SEM), while optical properties were investigated with uv-vis spectrophotometry. The static water contact angles were measured using a goniometer to evaluate wetting behavior, and anti-icing properties were assessed by freezing water droplets on the samples, followed by measurement of the critical ice detachment force. For comparison, bare quartz glass was used as a reference.

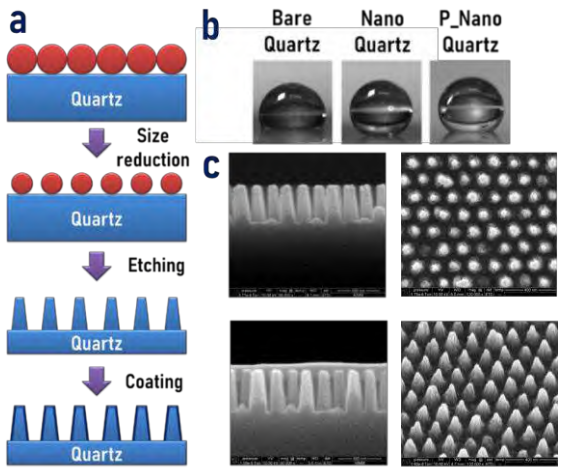


Figure 1: Schematic of the fabrication process of chitosan nanoparticle deposition (a), wettability measurement (b), and SEM pictures after plasma treatment (c)

RESULTS AND DISCUSSION

The ice adhesion strength on three quartz-based substrates exhibits a pronounced dependence on surface morphology and chemical modification. Bare quartz shows a high ice adhesion of 586 kPa, reflecting its smooth surface and strong ice-substrate interactions. Introducing nanoscale texturing on the quartz surface (Nano_Q) drastically reduces ice adhesion to 54 kPa, over a tenfold decrease, which can be attributed to the formation of an air-solid interface that minimizes the real contact area between ice and the substrate. Further functionalization with a low-surface-energy polymer coating (P_Nano_Q) enhances anti-icing performance, reducing ice adhesion to 54 kPa. The polymer layer not only maintains the nanoscale topography but also provides chemical repulsion to water molecules, facilitating ice detachment. Overall, the combination of nanoscale roughness and polymer coating synergistically lowers ice adhesion by more than 10 times compared to bare quartz, demonstrating an effective strategy for designing transparent, icephobic surfaces suitable for outdoor optical applications.

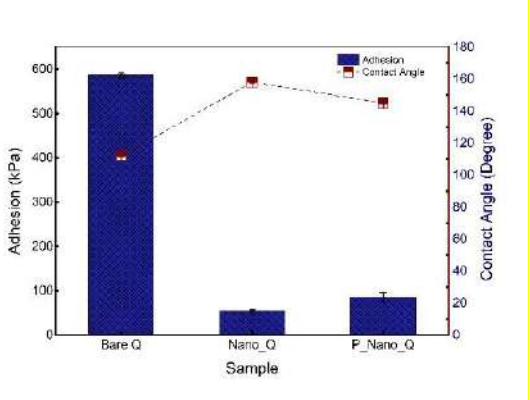


Figure 2: Anti-icing performance: comparison of ice adhesion strength between three surfaces

The combined effect of roughness and hydrophobicity drastically reduced water adhesion, enabling efficient droplet removal with minimal external force. The icing tests further emphasized the multifunctionality, as evidenced by a factor of 10 times reduced ice adhesion strength on the polymer-coated, nanostructured surface (P_Nano_Q) compared to bare Quartz. This reduction can be attributed to the trapped air pockets in the surface nanostructure and the lowered real contact area, which facilitates ice detachment. The synergy between anti-reflective and icephobic properties highlights the unique advantage of this approach compared to conventional coatings, which typically sacrifice optical performance to achieve anti-icing behavior. In practical terms, such multifunctional glass surfaces could increase the efficiency of photovoltaic panels by allowing more light to reach the active layer while simultaneously reducing frost accumulation in cold climates. Architectural glazing could benefit from improved transparency and self-cleaning capabilities, while outdoor sensors and optical instruments would enhance

visibility and durability in challenging environments.

The optical characterization revealed a substantial improvement in transparency after functionalization. While bare glass exhibited an average transmittance of about 88 % in the visible range, the plasma-modified chitosan surface (Nano_Q) increased transmittance up to 93-94 %. This effect may be attributed to the graded refractive index provided by the moth-eye-like nanostructure, which reduces the mismatch at the air-glass interface [9, 10]. Simultaneously, the average reflection dropped significantly, from nearly 9 % for bare glass to about 4 %. In addition, when a thin polymer layer was applied, the transparency decreased only slightly; however, the surface gained remarkable multifunctional properties, including the maintenance of a hydrophobic state and anti-icing capabilities.

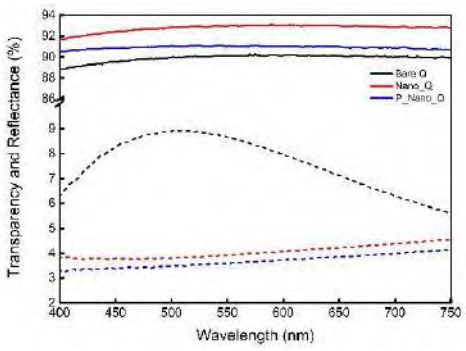


Figure 3: Optical transmittance spectra of investigated substrates.

Table 1: Information on the investigated surfaces

	Static contact angle (°)	**Adhesion**	**T** (Max)	**R** (Max)
Bare Q	112	586	88.9	5.4
Nano_Q	158	54	93.1	4.7
P_Nano_Q	145	85	91.2	3.6

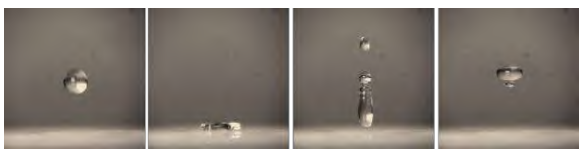


Figure 4: Water repellency on functional surfaces

Figure 4 illustrates the water repellency behavior of the functionalized nanostructured quartz surface, demonstrated through the dynamic interaction of water droplets upon impact. As shown, incoming droplets retain their spherical shape and exhibit a distinct bouncing motion upon contact, indicating minimal adhesion and low surface energy. This behavior is attributed to the combined effect of surface functionalization and nanoscale roughness, which promotes a Cassie-Baxter wetting regime wherein air pockets are trapped beneath the droplet [11, 12]. The presence of these air pockets reduces the solid-liquid contact area, resulting in a high apparent contact angle and significantly lowered contact angle hysteresis. Consequently, the kinetic energy of the droplet is not sufficiently dissipated during impact, leading to rebound rather than spreading or pinning. This bouncing activity clearly demonstrates the superhydrophobic nature of the surface. It confirms the effectiveness of the surface engineering strategy in achieving water repellency suitable for self-cleaning and anti-wetting applications.

CONCLUSION

This study presents a sustainable and scalable strategy for fabricating multifunctional transparent surfaces by combining bio-derived chitosan nanoparticles with plasma treatment. The resulting moth-eye-like nanostructures significantly improved transparency (from 88 % to 93 %) and reduced reflection losses (from 9 % to ~4 %). Further modification with a polymer thin film introduced a slight decrease in hydrophobicity, but it maintained drastically lowered ice adhesion (6-7 times weaker than bare glass). Chitosan is a biologically based material with an environmentally friendly and easy synthesis process that can be used as an economical and abundant material for monolayer applications using the floating method over a large area. After a designed etching routine, a significantly higher transparency and anti-reflective surface have been achieved, along with an extreme anti-icing performance. Further investigation will be focused on the durability of functional surfaces against icing conditions. In conclusion, this combination establishes a multifunctional platform suitable for real-world outdoor applications, owing to its versatility, environmental friendliness, and compatibility with large-area fabrication, offering strong potential for photovoltaic cover glass, smart windows, and durable transparent coatings in advanced material technologies.

Acknowledgement: This research is funded by the National Foundation for Science and Technology

Development (NAFOSTED) under grant number 103.02-2023.106.

References

1. N.B. Duc and N.T. Binh, AIP Adv, 10, 85101 (2020).
2. S. Ji, K. Song, T.B. Nguyen, N. Kim, and H. Lim, ACS Appl Mater Interfaces, 5, (2013).
3. G. Tan, J.-H. Lee, Y.-H. Lan, M.-K. Wei, L.-H. Peng, I.-C. Cheng, and S.-T. Wu, Optica, 4, 678 (2017).
4. W.-K. Kuo, J.-J. Hsu, C.-K. Nien, and H. H. Yu, ACS Appl Mater Interfaces, 8, 32021 (2016).
5. W. Zhao, L. Xiao, X. He, Z. Cui, J. Fang, C. Zhang, X. Li, G. Li, L. Zhong, and Y. Zhang, Opt Laser Technol, 141, 107115 (2021).
6. S.A. Boden and D. M. Bagnall, in edited by B. Bhushan (Springer Netherlands, Dordrecht, 1467-1477 (2012).
7. S.-C. Park, N. Kim, S. Ji, and H. Lim, Microelectron Eng, 158, 35 (2016).
8. A. Starostin, V. Strelnikov, V. Valtsifer, I. Lebedeva, I. Legchenkova, and E. Bormashenko, Sci Rep, 11, 5394 (2021).
9. F. De Nicola, P. Hines, M. De Crescenzi, and N. Motta, Carbon N Y , 108, 262 (2016).
10. J. Sun, X. Wang, J. Wu, C. Jiang, J. Shen, M. A. Cooper, X. Zheng, Y. Liu, Z. Yang, and D. Wu, Sci Rep, 8, 5438 (2018).
11. B. Zhang, Y. Zeng, J. Wang, Y. Sun, J. Zhang, and Y. Li, Mater Des, 188, 108479 (2020).
12. G. Momen, R. Jafari, and M. Farzaneh, Appl Surf Sci, 349, 211 (2015).

ẢNH HƯỞNG CỦA ĐỘ TRẬT TỰ CỦA PHA $L1_0$ LÊN TÍNH TỪ CỨNG CỦA MÀNG MỎNG $Fe_{56}Pt_{44}$

Nguyễn Hoàng Nam[1], Nguyễn Thị Thanh Vân[2], Trương Thành Trung[1], Trần Thị Hồng[1], Nguyễn Minh Hiếu[1], Nguyễn Thế Nghĩa[1], Phi Thị Hương[1], Hoàng Văn Huy[1], Nguyễn Hoàng Lương[1,*]

[1]Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội, Số 334 Nguyễn Trãi, Thanh Xuân, Hà Nội
[2]Học viện Kỹ thuật mật mã, Số 141 Chiến Thắng, Thanh Liệt, Hà Nội

*Email: luongnh@hus.edu.vn

Tóm tắt:

Màng mỏng FePt có tiềm năng ứng dụng rất lớn trong lưu trữ thông tin mật độ cao và làm nam châm vĩnh cửu hiệu suất cao. Báo cáo này trình bày một số kết quả nghiên cứu cấu trúc và tính chất từ của màng mỏng $Fe_{56}Pt_{44}$ chế tạo bằng phương pháp phún xạ trên đế Si. Mẫu ngay sau khi chế tạo có cấu trúc lập phương tâm mặt bất trật tự. Việc ủ nhiệt làm xuất hiện trong mẫu pha trật tự $L1_0$ cấu trúc tứ giác tâm mặt và mẫu có tính từ cứng với lực kháng từ cao. Thông số trật tự được nghiên cứu bằng nhiễu xạ tia X và được liên hệ một cách định lượng với lực kháng từ và độ vuông từ. Kết quả cho thấy tính từ cứng phụ thuộc vào độ trật tự của pha $L1_0$ trong mẫu.

Từ khóa: FePt, pha $L1_0$, lực kháng từ.

GIỚI THIỆU

Màng mỏng FePt với cấu trúc trật tự $L1_0$ có tiềm năng ứng dụng rất lớn trong lưu trữ thông tin mật độ cao và làm nam châm vĩnh cửu hiệu suất cao do chúng có dị hướng từ tinh thể lớn (K_u ~ 7×10^7 erg/m^3) và độ ổn định hóa học tốt [1-3]. Màng mỏng FePt khi vừa được chế tạo có cấu trúc lập phương tâm mặt (face-centered cubic - fcc) bất trật tự. Việc ủ nhiệt làm xuất hiện trong mẫu pha trật tự $L1_0$ cấu trúc tứ giác tâm mặt (face-centered tetragonal - fct), nhờ đó mẫu có tính từ cứng tốt. Sun và cộng sự [4] đã nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ ủ lên lực kháng từ của màng mỏng FePt và cho thấy lực kháng từ của màng mỏng tăng khi nhiệt độ ủ tăng, sau đó giảm đi khi nhiệt độ ủ tiếp tục tăng. Các tính toán từ nguyên lý ban đầu của Daalderop và cộng sự [5] đã cho thấy dị hướng từ tinh thể lớn của pha $L1_0$ FePt là do tương tác spin-quỹ đạo mạnh của các nguyên tử Pt và sự lai hóa giữa các trạng thái Fe-d và Pt-d.

Một trong những vấn đề rất được quan tâm trong vật liệu có cấu trúc $L1_0$ là mối quan hệ giữa pha trật tự $L1_0$ và tính từ cứng của vật liệu. Độ trật tự của pha trật tự $L1_0$ được đặc trưng bởi thông số trật tự S, là yếu tố định lượng mức độ trật tự tứ giác. Trong báo cáo này, chúng tôi trình bày những kết quả thu được về cấu trúc và tính chất từ của màng mỏng FePt chế tạo bằng phún xạ RF. Ảnh hưởng của độ trật tự của pha $L1_0$ lên tính từ cứng của màng mỏng FePt được thảo luận.

THỰC NGHIỆM

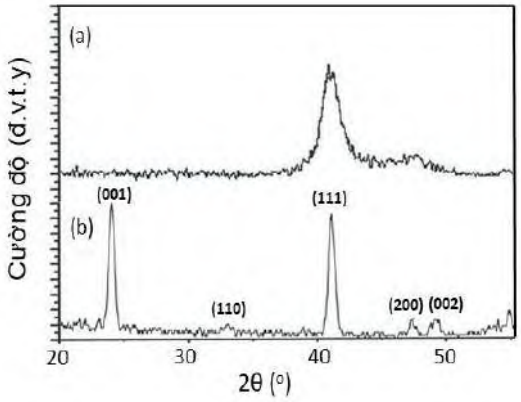
Màng mỏng FePt được chế tạo bằng phương pháp phún xạ RF trên đế Si (100). Bia gồm các miếng Pt có độ sạch cao (99,99 %) được xếp trên đĩa Fe độ sạch cao (99,99 %). Trong quá trình tạo mẫu công suất RF được giữ ở 50 W, áp suất khí Ar 7.10^{-4} – 9.10^{-4} Torr. Thành phần của mẫu được nghiên cứu bởi phổ tán sắc năng lượng (EDS) và được xác định là $Fe_{56}Pt_{44}$. Màng mỏng FePt sau khi chế tạo được ủ trong dải nhiệt độ từ 650 ^{o}C đến 685 ^{o}C trong thời gian 1 h trong chân không cao. Cấu trúc tinh thể của màng mỏng FePt trước và sau khi ủ được khảo sát bởi nhiễu xạ kế tia X D5005, Bruker. Độ dày của màng là 40 nm được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia X góc nhỏ. Tính chất từ tại nhiệt độ phòng của mẫu được khảo sát bằng từ kế SQUID trong từ trường cho đến 70 kOe.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Hình 1 trình bày giản đồ nhiễu xạ tia X của màng mỏng $Fe_{56}Pt_{44}$ khi chưa ủ và sau khi ủ tại 670 °C trong 1 h. Từ giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu chưa ủ (Hình 1a) ta thấy có hai đỉnh phổ nhiễu xạ tại các góc 41^o và 47^o-49^o tương ứng với các mặt nhiễu xạ (111) và (200) đặc trưng cho cấu trúc fcc của pha bất trật tự.

Giản đồ nhiễu xạ tia X của màng mỏng $Fe_{56}Pt_{44}$ sau khi ủ cho thấy vạch (111) thu hẹp lại và xuất hiện các vạch nhiễu xạ (001) và (110) (Hình 1b). Đồng thời cũng quan sát thấy sự tách vạch nhiễu xạ (200)

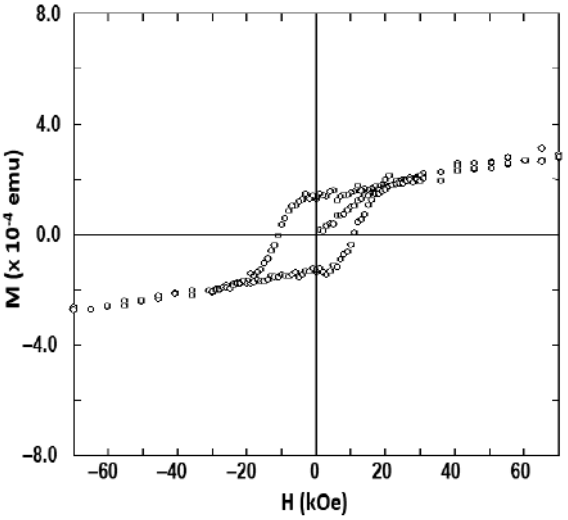
thành (200) và (002) do mạng tinh thể ban đầu trong quá trình chuyển pha đã bị dãn theo trục a và co lại theo trục c. Màng thể hiện sự chuyển pha bất trật tự - trật tự sang cấu trúc fct $L1_0$, cho thấy bởi sự xuất hiện của các vạch (001) và (110) và sự tách vạch nhiễu xạ (200) thành (200) và (002). Khi ủ nhiệt, các nguyên tử Fe, Pt được sắp xếp lại dọc theo trục c, hình thành các mặt phẳng nguyên tử Fe và Pt luân phiên kế tiếp nhau. Trong các mẫu được ủ nhiệt, tỉ số hằng số mạng *c/a* trở nên nhỏ hơn 1, cho thấy sự chuyển pha bất trật tự - trật tự một phần từ fcc sang fct.



Hình 1. Giản đồ nhiễu xạ tia X của màng mỏng $Fe_{56}Pt_{44}$ (a) chưa ủ và (b) ủ tại 670°C trong 1 h

Hình 2 trình bày đường cong từ trễ tại nhiệt độ phòng của màng mỏng $Fe_{56}Pt_{44}$ ủ tại 685 °C trong 1 h. Đường cong từ trễ biểu hiện tính từ cứng với giá trị lực kháng từ H_C lớn, đạt tới 11 kOe. Các mẫu ủ tại các nhiệt độ khác có xu hướng tương tự. Lực kháng từ của màng mỏng $Fe_{56}Pt_{44}$ trong dải nhiệt độ ủ từ 650 °C đến 685 °C được trình bày trên Hình 3a. Lực kháng từ của mẫu tăng khi tăng nhiệt độ ủ từ 650 °C và H_C đạt cao nhất tại nhiệt độ 670 °C. Sự tăng của lực kháng từ khi nhiệt độ ủ tăng và đạt cực đại tại 550 °C cho thấy lực kháng từ và pha trật tự $L1_0$ có mối liên hệ chặt chẽ với nhau khi tỉ số *c/a* cũng nhỏ lại và nhỏ nhất tại 670 °C. Khi tiếp tục tăng nhiệt độ ủ lên tới 685 °C thì lực kháng từ giảm.

Chúng tôi đã nghiên cứu sự biến đổi của thông số trật tự theo nhiệt độ ủ trong màng mỏng $Fe_{56}Pt_{44}$. Có hai cách tính thông số trật tự [6]. Cách thứ nhất là tính S từ tỉ số giữa diện tích của đỉnh siêu mạng và đỉnh cơ bản thu được từ giản đồ nhiễu xạ tia X. Cách thứ hai là tính S trực tiếp từ tỉ số *c/a* trong đó *c* và *a* là hằng số mạng của mẫu xác định từ nhiễu xạ tia X.

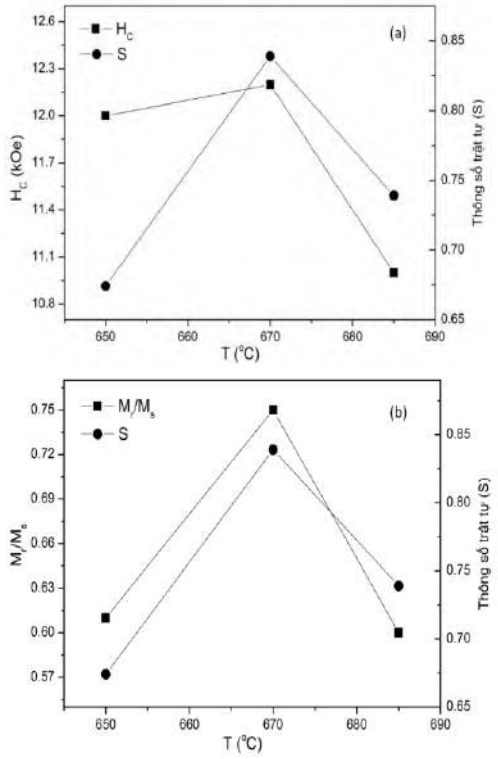


Hình 2. Đường cong từ trễ của màng mỏng $Fe_{56}Pt_{44}$ ủ tại 685 °C trong 1 h

Theo đó, thông số trật tự S có thể tính trực tiếp từ tỉ số *c/a* theo biểu thức [6]

$$S = \left[\frac{1-\frac{c}{a}}{1-\left(\frac{c}{a}\right)_{S_f}}\right]^{1/2}$$

trong đó: *c/a* là giá trị đo thu được của mẫu được nghiên cứu, $(c/a)_{S_f}$ là giá trị độ tứ giác (tetragonality) cho trường hợp mẫu có trật tự tứ giác hoàn toàn. S bằng 0 khi mẫu không có trật tự, và bằng 1 khi mẫu có trật tự tứ giác hoàn toàn. Dùng công thức trên, giá trị $(c/a)_{S_f}$ = 0,956 được xác định bởi Chen và cộng sự [7], chúng tôi thu được giá trị thông số trật tự S của mẫu. Giá trị thông số trật tự của màng mỏng $Fe_{56}Pt_{44}$ được trình bày trên Hình 3a, cùng với giá trị lực kháng từ như hàm của nhiệt độ ủ. Nhận thấy thông số trật tự S tăng khi nhiệt độ ủ tăng, đạt cực đại tại nhiệt độ ủ 670 °C sau đó giảm khi nhiệt độ ủ tiếp tục tăng. So sánh với sự phụ thuộc của H_C vào nhiệt độ ủ (Hình 3), ta thấy mối liên hệ rõ rệt giữa lực kháng từ và thông số trật tự. Sự biến thiên của lực kháng từ và thông số trật tự theo nhiệt độ ủ là tương tự nhau. Rhen và Coey [8] chỉ ra rằng sự phụ thuộc của lực kháng từ vào nhiệt độ ủ trong các màng FePt là do quá trình chuyển pha từ pha bất trật tự sang pha trật tự. Nghiên cứu ở đây cho thấy lực kháng từ phụ thuộc vào độ trật tự của pha $L1_0$ trong màng mỏng $Fe_{56}Pt_{44}$. Kết quả này cũng được quan sát thấy trong hạt nano FePd bởi Lương và cộng sự [9] và trong hạt nano CoPt bởi Nam và cộng sự [10].



Hình 3: Sự phụ thuộc của (a) lực kháng từ (H_C), (b) độ vuông từ (M_r/M_S) và thông số trật tự S của màng mỏng $Fe_{56}Pt_{44}$ vào nhiệt độ ủ

Shih và cộng sự [11] cho thấy độ trật tự trong màng mỏng FePt ảnh hưởng trực tiếp đến tính từ cứng của mẫu. Các tác giả này đã sử dụng độ vuông từ M_r/M_S, tức tỉ số độ từ dư M_r trên từ độ bão hòa M_S, như một thước đo độ trật tự hóa học của pha trật tự $L1_0$ trong các màng mỏng FePt [11]. Phương pháp này đã được áp dụng thành công khi nghiên cứu sự phụ thuộc nhiệt độ ủ của thông số trật tự trong hạt nano FePd bởi Luong và cộng sự [9] và trong hạt nano CoPt bởi Nam và cộng sự [10]. Đối với màng mỏng $Fe_{56}Pt_{44}$ chúng tôi trình bày sự phụ thuộc của độ vuông từ vào nhiệt độ ủ trên Hình 3b. Điều thú vị quan sát thấy là sự phụ thuộc của độ vuông từ M_r/M_S vào nhiệt độ ủ tuân theo xu hướng phụ thuộc nhiệt độ ủ của thông số trật tự trong khoảng nhiệt độ ủ được khảo sát. Giá trị cực đại của lực kháng từ H_C và độ vuông từ M_r/M_S thu được tại nhiệt độ ủ 670 °C tương ứng với giá trị S lớn nhất của màng mỏng $Fe_{56}Pt_{44}$. Albrecht và Brombacher [12], bên cạnh nghiên cứu một số thông số, đã tiến hành nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ ủ lên lực kháng từ và độ vuông từ trong màng mỏng $Fe_{52}Pt_{48}$. Tuy nhiên các nghiên cứu kết hợp sự phụ thuộc của lực kháng từ và độ vuông từ vào nhiệt độ ủ trong màng mỏng FePt còn rất ít. Việc nghiên cứu kết hợp này là hướng đi lý thú để nghiên cứu ảnh hưởng của độ trật tự của pha $L1_0$ lên tính từ cứng của màng mỏng FePt.

KẾT LUẬN

Màng mỏng $Fe_{56}Pt_{44}$ được chế tạo bằng phương pháp phún xạ RF. Sau khi ủ tại các nhiệt độ từ 650 °C đến 685 °C trong 1 h, mẫu thể hiện sự chuyển pha bất trật tự - trật tự từ cấu trúc fcc sang cấu trúc fct $L1_0$ và thể hiện tính từ cứng tốt. Thông số trật tự được liên hệ một cách định lượng với lực kháng từ và độ vuông từ. Kết quả cho thấy tính từ cứng phụ thuộc vào độ trật tự của pha $L1_0$ trong mẫu. Kết quả nghiên cứu này cung cấp một phương pháp hiệu quả để điều khiển các tính chất từ của các hệ vật liệu nano loại này cho nhiều ứng dụng khác nhau.

Lời cảm ơn: Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển khoa học và công nghệ Quốc gia (NAFOSTED) trong đề tài mã số 103.02-2023.70.

Tài liệu tham khảo

1. D. Weller, A. Moser, L. Folks, M.E. Best, W. Lee, M.F. Toney, M. Schwikert, J.U. Thiele, M.F. Doerner, IEEE Trans. Magn. 36, 10 (2000).
2. D. Weller, O. Mosendz, G. Parker, S. Pisana, T.S. Santos, Phys. Status Solidi A 210, 1245 (2013).
3. Y. Hong, I. de Moraes, G.G. Eslava, S. Grenier, E. Bellet-Amalric, A. Dias, M. Bonfim, L. Ranno, T. Devillers, N.M. Dempsey, J. Mater. Res. Technol. 18, 1245 (2022).
4. A.C. Sun, P.C. Kuo, S.C. Chen, C.Y. Chou, H.L. Huang, J.H. Hsu, J. Appl. Phys. 95, 7264 (2004).
5. G.H.O. Daalderop, P.J. Kelly, M.F.H. Schuurmans, Phys. Rev. B 44, 12054 (1991).
6. J.A. Christodoulides, P. Farber, M. Daniil, H. Okumura, G.C. Hadjipanayis, V. Skumryiev, A. Symopoulos, D. Weller, IEEE Trans. Magn. 37, 1292 (2001).
7. S.C. Chen, P.C. Kuo, S.T. Kuo, A.C. Sun, C.T. Lie, C.Y. Chou, Mater. Sci. Eng. B 98, 244 (2003).
8. F.M.F. Rhen, J.M.D. Coey, J. Magn. Magn. Mater. 322, 1572 (2010).
9. N.H. Luong, T.T. Trung, T.T. Hong, N.H. Nam, M.H. Phan, P. Jenei, J.L. Labar, J. Gubiccza, Appl. Phys. A 128, 936 (2022).
10. N.H. Nam, T.T. Trung, L.M. Kien, T.T. Hong, N.H. Hai, N.H. Luong, J. Sci.: Adv. Mater. Devices 8, 100589 (2023).
11. J.C. Shih, H.H. Hsiao, J.L. Tsai, T.S. Chin, IEEE Trans. Magn. 37, 1280 (2001).
12. M. Albrecht, C. Brombacher, Phys. Status Solidi A 210, 1272 (2013).

CÁC CHẤM LƯỢNG TỬ GRAPHEN PHA TẠP: CÁC TÍNH CHẤT CẤU TRÚC, QUANG VÀ CÁC HOẠT TÍNH KHÁNG KHUẨN

Pham Thu Nga[1,2,*], Nguyễn Thị Mai Hương[3], Đào Nguyên Thuận[4], Lê Xuân Hùng[2,5], Phan Xuân Thiện[3], Nguyễn Hải Yến[4,6], Lê Thị Thu Hương[3,6], Julien Laverdant[7]

[1]Viện Nghiên cứu Lý thuyết và Ứng dụng, Đại học Duy Tân, Hà Nội, Vietnam
[2]Trường Công nghệ và Kỹ thuật, Đại học Duy Tân, Đà Nẵng, Việt Nam
[3]Viện Vật Lý, Viện Hàn Lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, Hà Nội, Việt Nam.
[4]Viện Khoa học Vật Liệu, Viện Hàn Lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, Hà Nội, Việt nam
[5]Viện Nghiên cứu và Phát triển, Đại học Duy Tân, Đà Nẵng, Việt Nam
[6]Học Viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn Lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, Hà Nội, Việt Nam
[7]Institut Lumière Matière, UMR5306, Université Lyon 1, 69622, Villeurbanne, France

*Emails: ngalamvn@gmail.com/phamthunga@duytan.edu.vn

Tóm tắt:

Trong báo cáo này, chúng tôi trình bầy các kết quả mới nhận được về các chấm lượng tử graphens (GQDs) pha tạp các nguyên tử khác nhau như nitơ (N-GQDs), đồng pha tạp lưu huỳnh và nitơ (S,N-GQDs). Các nghiên cứu chi tiết về chế tạo, cấu trúc, thành phần nguyên tử, cũng như tính chất quang của các loại chấm lượng tử graphene này sẽ được trình bầy. Các vật liệu này có thể được coi là các chất kháng khuẩn mới, có thể ứng dụng được trong y sinh. Kết quả nghiên cứu chỉ ra rằng các nguyên tử N và S đã đi vào các liên kết của C=C và C=O của mạng GQD. Các phép đo như chụp ảnh bằng hiển vi điện tử độ phân giải cao (HR-TEM), phổ hấp thụ hồng ngoại (FT-IR), các phép đo quang học như phổ hấp thụ, kích thích huỳnh quang (PLE), phổ huỳnh quang (PL), đã được tiến hành để nghiên cứu một cách hệ thống các loại chấm lượng tử này. Lượng nguyên tử N và S đi vào mạng graphene được xác định bằng phương pháp XPS. Các loại chấm lượng tử graphene này biểu lộ tính kháng khuẩn cao, diệt tới trên 99 % đối với vi khuẩn *E.coli, P. aeruginosa, S. aureus and S. hyicus*. Cơ chế diệt khuẩn đối với hai loại chấm lượng tử N-GQDs và S,N-GQDs này cũng đã được đề xuất, liên quan tới các nhóm chức C=O, C-O/C-OH và pyrrolic-N$(N–C)_3$ tồn tại trong cấu trúc và có thể tới hình dáng của các loại vi khuẩn này. Nghiên cứu này đã làm rõ hiệu ứng diệt khuẩn liên quan tới các loại GQDs pha tạp này.

Từ khóa*:* N-GQDs, S,N-GQDs, cấu trúc, tính chất quang, hoạt tính diệt khuẩn.

GIỚI THIỆU

Chấm lượng tử Graphene (GQDs) là cấu trúc nano của graphene, có kích thước từ 2-20 nm, với các tính chất vật lý và hóa học xuất sắc và độc đáo. GQDs là những ứng viên tốt cho các ứng dụng sinh học do độ phân tán tốt trong nước và tính tương hợp sinh học cao. Nói chung, GQDs không có độc tính rõ rệt và có tiềm năng lớn trong việc sử dụng cho hiện ảnh tế bào, đặc biệt là làm vật liệu kháng khuẩn. Đặc tính quan trọng của GQDs là hoạt tính kháng khuẩn của chúng.

Gần đây, đã có các nghiên cứu về tính kháng khuẩn của N-GQDs và S,N-GQDs đối với một số loài vi khuẩn nhằm tăng cường hoạt động kháng khuẩn của chúng, so với GQDs không pha tạp. W. Wu và cộng sự [1] đã nghiên cứu các tính chất diệt khuẩn của N-GQDs đối với hai loại vi khuẩn: *Kocuria rhizophila và Escherichia coli*. Tuy nhiên, các tế bào vi khuẩn đã được xử lý với N-GQDs trong một khoảng thời gian khá lâu, đến tận 5 giờ. Các công trình gần đây của M. Milenkovic và cộng sự [2] đã cho thấy kết quả nghiên cứu về hiệu ứng kháng khuẩn của S,N-GQDs đối với 8 chủng vi khuẩn. S,N-GQDs này được chế tạo bằng cách oxy hóa điện hóa các điện cực graphite, sau đó sử dụng bức xạ gamma để bức xạ GQDs trong sự hiện diện của axit amin L-cystein làm nguồn nguyên tử pha tạp. Các tác giả này đã nghiên cứu tính kháng khuẩn của S,N-GQDs, với sự hiện diện của ánh sáng xanh, trong thời gian từ 1-6 giờ. Theo chúng tôi biết, chỉ có một số công bố như vậy về các tính chất kháng khuẩn của S,N-GQDs, nhưng các quy trình chế tạo và những ảnh hưởng của nó vẫn còn chưa được biết đến triệt để.

Trong báo cáo này, tính chất kháng khuẩn của N-GQDs và S,N-GQDs, được chế tạo bằng cách kết hợp phương pháp nhiệt phân và thuỷ nhiệt, sẽ được trình bầy. Đây là một phương pháp đơn giản hơn so với phương pháp của M. Milenkovic và cộng sự [2]. Hoạt tính kháng khuẩn của các N-GQDs và S,N-GQDs được thử nghiệm đối với bốn loại vi khuẩn: hai chủng Gram âm: *Pseudomonas aeruginosa (P. aeruginosa)* và *E. coli*, và hai chủng

Gram dương: *Staphylococcus aureus (S. aureus)* và *Staphylococcus hyicus (S. hyicus)*. Nghiên cứu này nhằm phát triển việc sử dụng các GQDs pha tạp làm chất kháng khuẩn. Đây là một việc rất cần thiết trong lúc ở Việt Nam đang có nhiều loại vi khuẩn gây bệnh cho người và gia súc, gia cầm. Chúng tôi tìm kiếm quy trình chế tạo và sử dụng đơn giản nhưng hiệu quả, mà không cần sử dụng thêm nguồn ánh sáng xanh, như đã được công bố trong một số công trình khác. Qua đó, thấy được tính tiện lợi của việc sử dụng các chất kháng khuẩn N-GQDs và S,N-GQDs trong môi trường nước, cho phép dễ sử dụng hơn trong thực tiễn.

THỰC NGHIỆM

Chế tạo N-GQDs và S,N-GQDs

Để chế tạo các mẫu N-GQDs, chúng tôi sử dụng phương pháp thủy nhiệt, tương tự như các công bố [3, 4]. Các nguồn C và N được lấy từ các tiền chất khác nhau: axit citric (CA, 99 %) (nguồn C), urê (nguồn N, 99 %) và thiourê (nguồn S và N, 99,5 %), NaOH (96 %) và nước cất hai lần.

Chế tạo N-GQD từ CA và urê: đun nóng chảy 2,1 g CA, thêm 1,8 g urê vào và khuấy đều. Sau đó, cho vào 100 mL dung dịch NaOH 1,2 % theo khối lượng (hoặc trong nước), khuấy mạnh bằng máy khuấy từ. Sau đó đổ dung dịch này vào ống Teflon của bình thủy nhiệt, tiến hành thủy nhiệt ở 200 °C (4 giờ). Cuối cùng, ta thu được chất lỏng chứa N-GQDs. Điều kiện chế tạo mẫu S,N-GQDs là tương tự, trừ việc thay CA bằng thiourea.

Thử nghiệm kháng khuẩn

Các chủng *E. coli* (ATCC 8739), *P. aeruginosa* (ATCC9027) và *S. aureus* (ATCC 6538) được lấy từ Trung tâm Kỹ thuật Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng 1 (QUATEST 1) thuộc Tổng cục Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng Việt Nam. Chủng vi khuẩn *S. hyicus* được cung cấp từ Viện Công nghệ Môi trường, VAST, với nồng độ 10^{10} CFU/mL. Phương pháp thử nghiệm được sử dụng là TN8/HD/P/93. Quy trình dùng 9 mL mỗi loại chất khử trùng N-GQDs (hoặc S,N-GQDs) được cho thêm vào 1 mL dung dịch vi khuẩn. Phương pháp đếm khuẩn lạc được sử dụng để đánh giá hoạt tính kháng khuẩn, theo đó số lượng đơn vị tạo khuẩn lạc (CFU) trên các đĩa thạch đã được xác định. Ba loại mẫu được thử hiệu quả kháng khuẩn là: i) mẫu gốc GQDs pha tạp được điều chế trong nước; ii) các mẫu được điều chế trong NaOH 1,2 % khối lượng, sau đó được làm sạch bằng iso-propanol và phân tán lại trong nước; iii) các mẫu dung dịch gốc được trung hòa đến pH = 7 bằng dung dịch HCl 0,1 M.

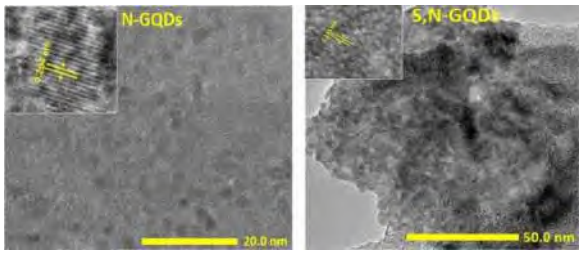
Xác định đặc tính của các N-GQDs và S,N-GQDs

Để xác định chính xác các đặc tính của các GQDs pha tạp đã chế tạo, các thiết bị đã được sử dụng là: kính hiển vi điện tử truyền qua độ phân giải cao (HR-TEM) JEOL JEM-2100, quang phổ kế Nicolet iS10 FTIR của Thermo Scientific. Quang phổ quang điện tử tia X (XPS) của Thermo Fisher, model NX10, quang phổ kế UV-Vis Cary 60 (Agilent), hệ đo Fluorolog-322 (Horiba Jobin-Yvon) sử dụng đèn Xenon 450 W dùng để ghi phổ quang phát quang (PL) và kích thích quang phát quang (PLE).

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Đặc điểm cấu trúc của N-GQDs và S,N-GQDs

Hình 1 trình bày ảnh HR-TEM của mẫu N-GQDs (a) và S,N-GQDs (b) đã được làm sạch khỏi các chất dư thừa sau khi chế tạo. Ảnh chèn trong mỗi hình ở Hình 1 là hiển thị khoảng cách mạng tinh thể trong mặt phẳng là 0,21 nm đối với N-GQD [5] và 0,24 nm [6] đối với S,N-GQDs. Kích thước trung bình của N-GQDs là 3,7 nm, còn của S,N-GQDs là 2,9 nm.

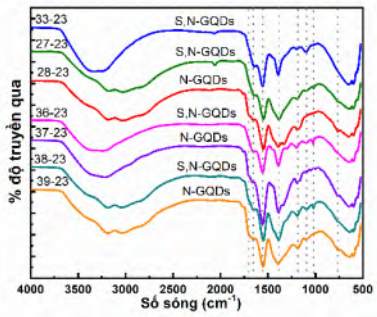


Hình 1: Ảnh HR-TEM của mẫu N-GQDs và S,N-GQDs. Các ảnh cài vào hình chỉ ra khoảng cách không gian trong mặt phẳng mạng của chúng

Hình 2 trình bày phổ FT-IR của hai loạt mẫu N-GQDs và S,N-GQDs, được chế tạo trong H_2O (27-23; 28-23; 38-23; 39-23) và chế tạo trong NaOH 1,2 % (33-23; 36-23;37-23). Khi phân tích phổ FT-IR của các mẫu N-GQDs và S,N-GQDs, chúng ta quan sát thấy các dao động của các liên kết chính, khẳng định sự hình thành mạng lưới GQD, chúng bao gồm dao động kéo dãn C=C của graphite ở 1553 cm^{-1} đối với N-GQDs và ở khoảng 1557 cm^{-1} với S,N-GQDs, tương tự như các tác giả khác đã quan sát thấy ở 1530 cm^{-1} [4, 5], 1625 cm^{-1}

[6]. Vùng vòng thơm có dao động ở tần số thấp, là khoảng 597,644 cm^{-1}. Việc pha tạp N vào mạng lưới graphene được xác nhận bằng các dao động của các liên kết như C-N, C=N, C-N/N-H, N-H, C-NH-C, C-N-C ở 1385, 1392, 1189, 1192, 1194 cm^{-1}. Đỉnh ở ~3377 cm^{-1} xác nhận sự hiện diện của các nhóm chứa oxy (dao động kéo dãn O-H và N-H), tương tự như đỉnh ở 3450 cm^{-1} [6, 7], cho thấy quá trình thụ động hóa bề mặt và pha tạp N đã thành công. Việc pha tạp N đã thành công còn được chứng minh bằng đỉnh dao động ở 1391, 1389, 1386 cm^{-1} (C-NH-C), gần với giá trị 1384 cm^{-1} như được công bố trong [8].

Việc đồng pha tạp nguyên tử S vào mạng lưới graphene được thể hiện qua các dao động của nhóm C=S và C-S ở 1192 cm^{-1}, 1020,7 cm^{-1} và 619 cm^{-1}, tương tự như các giá trị đã quan sát được ở 1108 cm^{-1} và 619 cm^{-1} trong [9]. Đỉnh hấp thụ mạnh từ 1656-1730 cm^{-1} là sự kết hợp của dao động kéo dãn C=O của axit carboxylic và C=O của amide trong GQD. Các đỉnh kéo dãn O-H và C=O của axit carboxylic cho thấy sự hiện diện của các nhóm carboxyl. Các đỉnh hấp thụ mạnh ở 1633 cm^{-1}, 1645 cm^{-1}, 1650 cm^{-1}, 1656 cm^{-1}, 1665 cm^{-1} được quan sát thấy ở các mẫu khác nhau, tương tự như đỉnh ở 1625 cm^{-1} được cho là do liên kết kéo dãn C=O của liên kết amine [5]. Khi bổ xung thêm các nguyên tử S đồng pha tạp, một đỉnh mới xuất hiện ở khoảng 1023 cm^{-1}, mà đỉnh này không có trong các mẫu N-GQDs.



Hình 2. Phổ FT-IR của các mẫu chế tạo khác nhau N-GQDs và S,N-GQDs

Những kết quả trên cho thấy các nguyên tử N và S,N đã được đưa vào mạng lưới graphene và tạo ra các liên kết tương ứng và có các liên kết C=O hình thành. Kết quả FT-IR cho thấy S và N có thể được pha tạp thành công vào các GQDs.

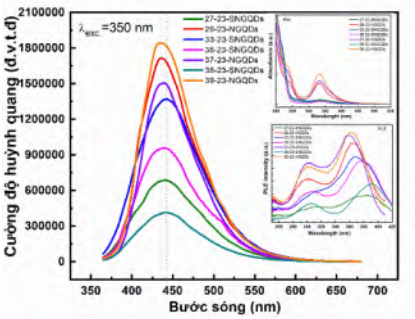
Các phổ XPS đã được dùng để phân tích thành phần nguyên tố, nhằm biết được thành phần nguyên tử N hay S đã được pha tạp vào trong mẫu và nằm ở vị trí vào trong mạng graphene. Các phép phân tích các píc C 1s, O 1s, N 1s và S 2p và các giá trị năng lượng liên kết tương ứng được nghiên cứu. Lượng nguyên tử N trong các mẫu nằm trong khoảng từ 7,7-11,8 %, còn lượng nguyên tử S là 1 tới 2,8 %. Kết quả này khẳng định việc pha tạp S và N vào khung GQD đã thành công, phù hợp với kết quả từ các phổ FT-IR. Có thể kết luận rằng các mẫu được chế tạo và sử dụng trong nghiên cứu này là N-GQDs và S,N-GQDs.

Các tính chất quang của N-GQDs và S,N-GQDs.

Các phổ hấp thụ, PLE và PL, đã được thực hiện nhằm hiểu rõ tính chất quang của các loại chấm lượng tử này (Hình 3). Ta thấy có sự khác biệt đáng kể giữa các mẫu N-GQDs và S,N-GQDs. Trên phổ hấp thụ (ở hình cài phía trên của Hình 3), các mẫu N-GQDs có các đỉnh hấp thụ ở khoảng λ = 234 nm (chuyển dời $\pi \rightarrow \pi^*$ của liên kết C=C vòng thơm) và 333 nm (chuyển dời $n \rightarrow \pi^*$ của C=O và C-N). Sự hấp thụ này liên quan đến sự chuyển dời electron π trong N-GQDs chứa oxy, cho thấy N đã được pha tạp vào GQD. Các mẫu S,N-GQDs cũng cho thấy các nguyên tử S và N đã được pha tạp vào GQD, với dải hấp thụ ở khoảng 335 nm tương ứng với chuyển tiếp $n \rightarrow \pi^*$ của C=O. Cường độ yếu của dải hấp thụ này được cho là do tỷ lệ mol thấp của axit citric và thiourea [10]. Phổ PLE (hình cài phía dưới) biểu thị cường độ phát quang (ở bước sóng phát xạ λ = 440 nm) theo bước sóng kích thích. Phổ này cung cấp thông tin về các dải kích thích có hiệu suất lượng tử cao nhất với tốc độ không bức xạ thấp nhất. Trong phổ PLE, cả hai mẫu pha tạp N và S,N đều có hai dải hấp thụ và phát xạ nhiều ánh sáng hơn ở các bước sóng xung quanh λ = 300-310 nm và 360-390 nm. Điều quan trọng cần lưu ý là các dải này nằm ở các vị trí khác so với các dải trong phổ hấp thụ đã được phân tích trước đó trong hình cài ở phía trên.

Đỉnh phát xạ huỳnh quang có cực đại nằm trong khoảng λ = 440 nm và 460 nm, tùy thuộc vào từng mẫu. Sự dịch chuyển đỏ (red shift) đã quan sát thấy trong các mẫu S,N-GQDs, sự dịch chuyển đỏ nhẹ khoảng λ = 13 nm về phía bước sóng dài hơn so với các mẫu N-GQDs. Dải phát xạ này được cho là do sự chuyển dời $\pi^* \rightarrow n$. Các nhóm chức năng khác nhau ở rìa của N-GQDs hoặc S,N-GQDs, chẳng hạn như nguyên tử O, N hoặc S=O, có thể tạo ra một trạng thái bẫy nằm ở giữa mức năng lượng HOMO và LUMO. Điều này cũng giải thích cho hiện tượng huỳnh quang phụ thuộc vào bước sóng kích thích. Từ những phân tích này, chúng ta có thể thấy như sau: khi xem xét hai mẫu 38-23 (S,N-GQDs) và 28-23 (N-GQDs), chúng có cùng tỷ lệ % C, N và O. Sự khác biệt duy nhất là mẫu 38-23 được pha tạp thêm 2,8 % S. Điều này cho thấy ảnh

hưởng của S pha tạp. Mẫu pha tạp S cho thấy dải hấp thụ ở λ = 333 nm bị giảm đi, đồng thời cường độ của cả PL và PLE đều bị yếu hơn so với mẫu không pha tạp lưu huỳnh.



Hình 3: Phổ phát xạ huỳnh quang của các mẫu N-GQDs và S,N-GQDs dùng trong nghiên cứu, hình cài phía trên là phổ hấp thụ, hình cài bên dưới là phổ kích thích huỳnh quang của các mẫu này

Nghiên cứu kháng khuẩn

Các chấm lượng tử N-GQDs và S,N-GQDs thể hiện hoạt tính kháng khuẩn vượt trội đối với vi khuẩn Gram âm như *P. aeruginosa, E. coli* và vi khuẩn Gram dương như *S. aureus* là loại kháng Methicillin (MRSA) và *S. hyicus*, mà không cần dùng thêm bức xạ bằng ánh sáng hoặc chất nền bổ sung (ví dụ: H_2O_2). *S. hyicus* là một tác nhân gây bệnh viêm biểu bì tiết dịch hàng đầu, gây ra mối đe dọa nghiêm trọng cho con người và động vật. Tình trạng kháng kháng sinh của vi khuẩn ngày càng leo thang, đặc biệt trong lĩnh vực sức khỏe con người và động vật, đòi hỏi phải có các tác nhân kháng khuẩn mới cấp bách [10]. Kết quả kháng khuẩn đối với bốn loại vi khuẩn là *P. aeruginosa, S. aureus, S. hyicus và E. coli* được thử nghiệm với cả hai loại N-GQDs và S,N-GQDs. Hiệu quả diệt khuẩn (%) được tính theo công thức:

$$\mathbf{H(\%) = (N_1 - N_2) / N_1 \times 100\%} \qquad (1)$$

trong đó:

H là hiệu suất diệt khuẩn;

N_1 là mật độ vi khuẩn của mẫu đối chứng sau 1 giờ tiếp xúc (hoặc 5 phút đối với *E. coli*);

N_2 là mật độ vi khuẩn sống sót của mẫu thử sau 1 giờ tiếp xúc (hoặc 5 phút đối với *E. coli*).

Hiệu suất diệt khuẩn của các mẫu GQDs pha tạp đạt mức rất cao, từ 98 % đến 99 % đối với hầu hết các mẫu, ngoại trừ mẫu N-GQDs chống lại vi khuẩn *P. aeruginosa* chỉ đạt 82,82±1,32 %. Đối với vi khuẩn *E. coli*: hiệu quả diệt khuẩn đạt > 99 %, tương tự như báo cáo trong tài liệu [1]. Đối với *P. aeruginosa*: S,N-GQDs vượt trội hơn hẳn N-GQDs (99,67 % so với 82,82 %). Đối với *S. aureus:* N-GQDs cho thấy hiệu quả cao hơn một chút (99,38 % so với 98,43 %). Đối với *S. hyicus*: cả N-GQDs và S,N-GQDs đều tiêu diệt gần như hoàn toàn vi khuẩn này (99,97 % và 99,99 % tương ứng).

*Về cơ chế kháng khuẩn của N-GQDs và S,N-GQDs:*Theo các tài liệu [1] và [12, 13], liên kết C=O có mối liên hệ rõ ràng với đặc tính kháng khuẩn của GQD pha tạp. Mối tương quan này có thể giải thích hiệu quả tốt như đã được quan sát. Cả hai loại chấm lượng tử N-GQDs và S,N-GQDs đều thể hiện hiệu quả diệt khuẩn rất cao (~100 %). Các nhóm chức năng, đặc biệt là C=O và C-OH, có thể tích tụ bên trong tế bào vi khuẩn và góp phần tiêu diệt các vi khuẩn qua màng tế bào bởi tương tác vật lý và hóa học [1]. Ngoài ra, còn có vai trò của nhóm pyrrolic-N và graphitic-N: phân tích XPS của đỉnh N 1s cho thấy sự hiện diện của các nhóm pyrrolic-N (~399,3 eV) và graphitic-N (~401,3 eV). Hầu hết các mẫu N-GQDs và S,N-GQDs có cường độ cao từ nhóm pyrrolic-N$(N\text{-}C)_3$ đều có hiệu quả diệt khuẩn cao hơn 99 %, ngoại trừ vi khuẩn *P. aeruginosa* chỉ đạt 82,8 %. Kết quả chỉ ra rằng việc tiêu diệt bốn chủng vi khuẩn được thử nghiệm: *P. aeruginosa, E. coli, S. aureus và S. hyicus* có liên quan chặt chẽ đến sự hiện diện của các nhóm chức năng C=O, C-O/C-OH và pyrrolic-N$(N\text{–}C)_3$. Các nhóm chức năng này đóng vai trò hiệp đồng trong hoạt tính kháng khuẩn của N-GQDs và S,N-GQDs. Có thể được giải thích như sau: các nhóm chức này tương tác với màng tế bào, có thể do tính ưa béo (lipophilic), từ đó tăng cường khả năng hấp thu vào tế bào, nó phá vỡ cấu trúc tế bào, can thiệp vào các quá trình enzym, phá vỡ các liên kết nội bào và làm suy yếu tính ổn định của thành tế bào. Chúng làm chết tế bào do làm rối loạn chức năng của enzym và kích hoạt quá trình chết của vi khuẩn.

KẾT LUẬN

Đã chế tạo thành công hai loại chấm lượng tử N-GQDs và S,N-GQDs để làm chất kháng khuẩn. Kết quả là cả hai loại N-GQDs và S,N-GQDs đều thể hiện hiệu quả kháng khuẩn vượt trội, loại bỏ hơn 99 % *E. coli* chỉ trong vòng 5 phút tiếp xúc và đạt mức diệt tới hơn 99,7 % *P. aeruginosa* sau 1 giờ. Ngoài ra, những chất này cũng tiêu diệt gần 100 % *S. hyicus* và hơn 99 % *S. aureus* sau 1 giờ.

Lời cảm ơn: Công trình này được thực hiện với sự hỗ trợ về kinh phí của đề tài NAFOSTED, mã số 103.03-2021.110.

Tài liệu tham khảo

1. W. Wu, et al., J. Hazard. Mater., 441, 129954 (2023).

2. M. Milenkovic, et al., J. Photochem. Photobiol. B, 250, 112818 (2024).
3. H. Y. Nguyen, et al., Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol., 10, 025005 (2019).
4. L. X. Hung, et al., J. Nanopart. Res., 24, 206 (2022).
5. W. Zhu, et al., Diamond Relat. Mater., 116, 108395 (2021).
6. Z. Wang, et al., Diamond Relat. Mater., 104 (2020).
7. N. Sohal, B. Maity, S. Basu, RSC Adv., 11, 25586–25615 (2021).
8. M. T. Hasan, et al., Adv. Funct. Mater., 28 (2018).
9. A. Ramadan, M. Anas, S. Ebrahim, M. Soliman, A. Abou-Aly, J. Mater. Sci.: Mater. Electron., 31, 7247–7259 (2020).
10. Z. Ouyang, et al., Nanoscale Res. Lett., 14, 219 (2019).
11. Z. Zeng, et al., J. Mater. Chem. A, 6, 1700–1713 (2018).
12. M. T. Hasan, et al., Nano Res., 12, 1041–1047 (2019).
13. Z. Yang, et al., Nanoscale, 6, 1890–1895 (2014).

GROWTH AND CHARACTERIZATION OF Fe-DOPED GALLIUM NITRIDE (GaN) FOR HIGH BREAKDOWN VOLTAGE IN HIGH-POWER SEMICONDUCTOR ELECTRONICS

Thi Thu Mai*, Nguyen To Binh, Van Quynh Nguyen

Department of Advanced Materials Science and Nanotechnology, University of Science and Technology of Hanoi, Vietnam Academy of Science and Technology, 18 Hoang Quoc Viet, Nghia Do, Hanoi, Vietnam

*Email: mai-thi.thu@usth.edu.vn

Abstract:

Gallium Nitride (GaN)-based High Electron Mobility Transistors (HEMTs) are gaining significant attention as promising alternatives to conventional Silicon (Si) transistors for next-generation high-power and high-frequency applications. Their superior material properties, such as a wide bandgap, high breakdown field, excellent electron mobility, and outstanding thermal conductivity, enable their deployment in electric vehicle inverters, renewable energy converters, and photovoltaic systems. However, despite their potential, challenges such as limited breakdown voltage and reduced device reliability, often caused by undesirable impurities and structural defects, continue to hinder widespread adoption. To address these issues, this study proposes a high-quality Fe-doped GaN insulating buffer layer grown on Si substrates, aimed at advancing GaN-based HEMT structure using metal–organic chemical vapor deposition (MOCVD). The effects of varying ferrocene (Cp_2Fe) flow rates on the crystal quality, stress generation, and insulating characteristics of GaN:Fe samples were systematically investigated using Raman spectroscopy. The Fe doping level was carefully optimized to enhance electrical insulation and mitigate defect-related degradation. Experimental results reveal that a Cp_2Fe flow rate of approximately 76 nmol/min yields a breakdown voltage of ~445 V at a leakage current of ~10^{-3} A/mm, achieved in a high-quality, stress-relaxed GaN structure. These findings present a promising pathway toward realizing high-performance, reliable GaN-based HEMTs, with significant implications for future power electronics, enabling the development of more efficient, compact, and robust electronic systems.

Keyword: Power device, GaN-based HEMTs, current leakage, breakdown voltage.

INTRODUCTON

Gallium nitride (GaN) wide energy bandgap has emerged as a promising material for various power device applications, including high-performance electric vehicles and photovoltaic inverters [1]. Currently, state-of-the-art commercial GaN-based high electron mobility transistors (HEMTs) for power device applications are mostly manufactured on silicon (Si) substrates due to their cost-effectiveness [2]. These devices require a robust breakdown buffer layer and low vertical leakage currents [3]. However, GaN-on-Si devices often encounter various challenges that hamper their efficiency, including low crystal quality, high residual stress, high dislocation density, and power losses [1]. Among these, power loss is mainly related to buffer and surface traps associated with high levels of residual impurities and point defects, and remains the most significant issue to address [3]. Therefore, an advanced structural design incorporating an insulating buffer layer is essential to enhance the breakdown voltage and overall performance of GaN-based power devices [4]. While carbon-doped GaN insulating buffer layers have shown high breakdown voltage, they are generally constrained by current collapse phenomena [5]. Recently, Iron (Fe) doping has emerged as a promising alternative; nevertheless, excessive Fe incorporation at high doping levels can cause segregation and diffusion, degrading surface morphology and structural quality [4]. Furthermore, the incorporation of Fe atoms into the GaN lattice may induce residual stress, point defects, and dislocations, which can significantly affect both structural quality and electronic performance [6]. These challenges highlight the importance of precisely controlling Fe doping concentration to simultaneously achieve superior insulating properties and high crystal quality for high-performance GaN-based devices. To address this, the present study investigates the effects of varying Fe doping levels on stress generation and electrical properties. Raman spectroscopy, a well-established, non-destructive technique, is employed to probe lattice vibrations and assess electrical properties through their interactions with charge carriers. This method is particularly powerful for evaluating stress, defects, and crystal quality in GaN-based structures [7]. Our results reveal the

stress relaxation behavior and high insulating characteristics of GaN:Fe buffer layers, providing valuable insights into optimizing Fe doping for the development of high-breakdown-voltage buffer layers in GaN-based power devices.

MATERIALS AND METHODS

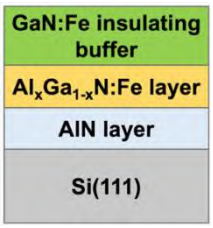


Figure 1. A schematic sketch of the GaN:Fe buffer layer structure

Fe-doped GaN (GaN:Fe) insulating buffer layers were grown on Si (111) substrates using metal-organic chemical vapor deposition (MOCVD). Figure 1 illustrates the schematic structure of the GaN:Fe insulating stack on the Si(111) substrate. Initially, a 300 nm-thick AlN nucleation layer was deposited on the Si substrate to induce strain compensation and prevent Ga/Si interfacial reactions, such as the "melt-back" etching effect [8]. A 300 nm-thick insulating strain-relief buffer layer of $Al_xGa_{1-x}N$ was subsequently deposited over the AlN layer. This layer further aims to alleviate the residual stress resulting from lattice ơand thermal mismatch during the subsequent growth of GaN on Si. A 1.5 µm-thick GaN:Fe layer was deposited atop the strain-relief buffer to create an insulating buffer for power device applications. The precursors employed were trimethylgallium (TMGa), trimethylaluminum (TMAl), ammonia (NH_3), and ferrocene (Cp_2Fe) for Ga, Al, N, and Fe, respectively. The flow rates of ferrocene were calibrated to 40, 47, 71, 76, and 94 nmol/min for the introduction of Fe into the GaN epitaxial layer, corresponding to samples denoted S1, S2, S3, S4, and S5, respectively. The influence of various ferrocene (Cp_2Fe) flow rates on stress and insulating characteristics was evaluated using room-temperature Raman spectroscopy. Raman measurements were conducted in a backscattering arrangement utilizing an Ar-ion laser with a 514.5 nm excitation wavelength. Room-temperature leakage current-voltage (I–V) characteristics were investigated utilizing a floating substrate arrangement to evaluate the breakdown properties of the buffer layer. Ohmic connections for the source and drain were produced using Ti/Al/Ni/Au metal stacks with size of 74 × 74 µm². The contacts were applied to GaN:Fe samples and underwent quick thermal annealing at 800 °C for 60 s in a nitrogen atmosphere to achieve good Ohmic behavior. Additional information regarding the GaN:Fe structure's manufacture is discussed in elsewhere [9].

RESULTS AND DISCUSSION

Figure 2 displays the Raman spectra of fabricated GaN:Fe insulating samples. Two major Raman-active modes of GaN are observed as the E_2 (H) mode at roughly 567 cm^{-1} and the longitudinal optical (LO) phonon mode near 733 cm^{-1} [10]. The presence of Raman modes corresponding to AlN and Si further confirms the successful layer-by-layer growth of the Fe-doped GaN on the underlying buffer structures. For better comparison, the E_2 (H) peak intensity in all spectra was normalized, and the spectra were vertically offset for clarity.

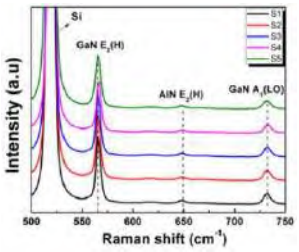


Figure 2. Raman scattering spectra of GaN:Fe insulating samples

The shift in the E_2 (High) mode of the GaN:Fe samples is highly sensitive to in-plane stress, making it a useful indicator of stress generation. Furthermore, the A_1(LO) mode, which is sensitive to doping concentration, is produced when plasma oscillations combine with the longitudinal optical (LO) phonon oscillation. The electrical characteristics of the GaN:Fe samples can be investigated by analyzing the intensity and width of the A_1(LO) mode [11]. The peak positions of the E_2 (H) and A_1(LO) modes were accurately taken from the full Raman spectra shown in Figure 2 and are presented in Figures 3(a) and 3(b), respectively. Dashed lines indicate the peak position of stress-free GaN at 567.5 cm^{-1} and highlight the shifts in the A_1(LO) modes. It is noticed that both the E_2(H) and A_1(LO) modes of the doping samples display noticeable shifts as the Cp_2Fe flow rates increase.

The incorporation of Fe atoms into the GaN lattice affects the high-frequency E_2 (H) vibration mode, resulting in a shift in its position relative to the stress-free value. As shown in Figure 3(a), samples doped with Cp_2Fe flow rates between 40 and 76 nmol/min exhibit a slight shift in the E_2(High) phonon peak toward the stress-free reference value, indicating a gradual relaxation of the initial tensile stress in GaN. The measured peak positions are 565.50, 565.85, 565.92, and 566.25 cm^{-1}, respectively. This stress arises from mismatches in the lattice and thermal expansion coefficients between the GaN film and the underlying Si substrate [12]. The results suggest that precise control of the ferrocene (Cp_2Fe) flow rate plays a significant role in facilitating stress relaxation while preserving high crystal quality. Our previous study reported that such in-plane stress relaxation is associated with a reduction in dislocation density [9]. Therefore, the observed stress relaxation in GaN:Fe samples suggests an improvement in the crystal quality of the insulating buffer layers. At a ferrocene (Cp_2Fe) flow rate of 94 nmol/min, the E_2(H) peak exhibits a pronounced shift opposite to the previous trend, indicating tensile stress generation at a high Fe doping level. While higher Cp_2Fe flow rates can enhance insulating properties, they also promote Fe segregation on the surface, leading to degradation of surface morphology [4]. Thus, an optimal Fe doping level appears to be achieved at a Cp_2Fe flow rate of approximately 76 nmol/min. The behavior of Fe segregation under different Cp_2Fe flow rates will be the focus of future investigation.

The activation of insulating behavior at various Cp_2Fe flow rates was evaluated by analyzing the characteristics of the A_1(LO) phonon mode, as shown in Figure 3(b). This vibrational mode reflects the interaction between longitudinal optical (LO) phonons and free charge carriers (holes) in the insulating buffer layer, which becomes significant when the plasma frequency approaches that of the LO phonons. As illustrated in Figure 3(b), the shift in the A_1(LO) mode is nearly absent in samples with Cp_2Fe flow rates ranging from 40 to 76 nmol/min, indicating negligible phonon–plasmon coupling and thus light hole concentration within this doping range. However, the insulating behavior is still activated under these conditions. In contrast, a pronounced redshift in the A_1(LO) mode is observed in the sample doped with a Cp_2Fe flow rate of 94 nmol/min (Sample S5), suggesting the achievement of strong insulating characteristics. This observation is consistent with the findings of Zheng et al. [13], who reported that increased Fe doping leads to a shift in the A_1(LO) mode, as Fe atoms effectively act as electron compensators in GaN films, thereby enhancing their insulating properties.

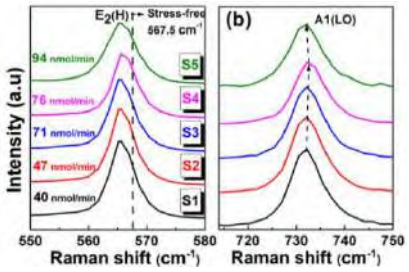


Figure 3. Enlarged views of (a) the E_2 (H) and (b) A_1(LO) Raman modes of GaN:Fe samples as a function of ferrocene flow rate

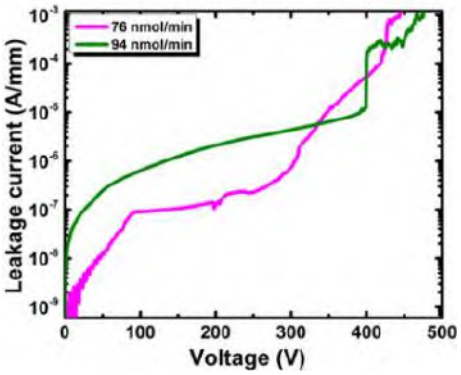


Figure 4. I–V characteristics of GaN:Fe samples doped with Cp_2Fe at 76 nmol/min and ~94 nmol/min.

To evaluate the insulating characteristics in terms of breakdown voltage, current–voltage (I–V) measurements were performed on the optimal sample (Cp_2Fe ~76 nmol/min) and the higher Fe-doped sample (Cp_2Fe ~94 nmol/min). The I–V curves for the GaN:Fe samples are shown in Figure 4, illustrating the leakage current as a function of applied voltage. The leakage current exhibits a nonlinear increase with applied voltage. At lower voltages (0–200 V), the leakage current remains as low as approximately 1×10^{-7} A/mm for sample S4, whereas it is slightly higher for sample S5 at approximately 5×10^{-5} A/mm. As the applied voltage increases, the leakage current rises more rapidly. The breakdown voltage (BV) is defined as the voltage at which the vertical leakage current reaches 1×10^{-3} A/mm. The highest BV of 465 V is observed in the sample doped with Cp_2Fe ~94 nmol/min, while the sample with Cp_2Fe ~76

nmol/min exhibits a BV of 445 V. Although higher Fe doping can result in a greater BV, it also leads to a higher leakage current compared to sample S4. This increased leakage current is likely caused by additional defects introduced at the higher doping level [4]. Therefore, compared to other samples, the GaN:Fe sample doped with an optimal Cp_2Fe flow rate of approximately 76 nmol/min offers good crystal quality and improves the breakdown voltage.

CONCLUSION

This study demonstrates that precise control of Fe doping via ferrocene (Cp_2Fe) flow rate is critical for achieving high-quality GaN:Fe insulating buffer layers on Si for advanced GaN-based HEMTs. Systematic analysis using Raman spectroscopy revealed that an optimal Cp_2Fe flow rate of ~76 nmol/min effectively enhances residual stress relaxation, improves crystal quality, and provides excellent insulating characteristics. The insulating characteristics examined via the analysis of LO phonon plasmon couple profile. High insulating properties in terms of breakdown voltage of ~445 V at a leakage current of $\sim 10^{-3}$ A/mm were achieved in an optimal GaN:Fe sample. Although higher Fe concentrations (~94 nmol/min) can further increase the breakdown voltage to 465 V, they also introduce additional defects that elevate leakage current.The findings highlight the importance of optimizing doping levels to enhance both electrical performance and structural properties in GaN-based devices.

Acknowledgement: This research is funded by University of Science and Technology of Hanoi (USTH) under grant number USTH.AMSN.01/25-26. We extend our sincere gratitude to Professor Wu-Ching Chou and Dr. Jin-Ji Dai from the Department of Electrophysics, National Yang Ming Chiao Tung University, Hsinchu 30010, Taiwan, for their valuable support in providing the samples used in this study.

Reference

1. O. Çiçek and Y. Badali, IEEE Transactions on Device and Materials Reliability, 24(2), 275-286, 2024.
2. T. Paskova and K. R. Evans, IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics, 15(4), 1041-1052, 2009.
3. N. Islam, M.F.P. Mohamed, M.F.A.J. Khan, S. Falina, H. Kawarada, and M. Syamsul, Crystals, 12(11), 1581, 2022.
4. J.-J. Dai et al., Materials, 15(6), 2058, 2022.
5. A.-J. Tzou et al., Electronics, 5(2), 28, 2016.
6. D. Zhao, S. Xu, M. Xie, S. Tong, and H. Yang, Applied Physics Letters, 83(4), 677-679, 2003.
7. J. Kim et al., Solid-State Electronics, 50(3), 408-411, 2006.
8. M. Khoury, O. Tottereau, G. Feuillet, P. Vennéguès, and J. Zúñiga-Pérez, Journal of Applied Physics, 122(10), 2017.
9. T.T. Mai, J.-J. Dai, W.-C. Chou, H.-C. Wen, L.T. Hieu, and H.H. Luc, Coatings, 14(2), 191, 2024.
10. T. Azuhata, T. Sota, K. Suzuki, and S. Nakamura, Journal of Physics: Condensed Matter, 7(10), L129, 1995.
11. H. Harima, T. Inoue, S. Nakashima, K. Furukawa, and M. Taneya, Applied Physics Letters, 73(14), 2000-2002, 1998.
12. A. Dadgar et al., Applied Physics Letters, 82(1), 28-30, 2003.
13. C. Zheng et al., RSC Advances, 4(98), 55430-55434, 2014.

NGHIÊN CỨU ĐỘ DỐC DƯỚI NGƯỠNG TRONG CẤU TRÚC TFET: GÓC NHÌN VẬT LÝ VỀ VẬN CHUYỂN ĐIỆN TỬ VÀ CÁC HỆ QUẢ

Nguyễn Thế Huy*, Lê Minh An, Nguyễn Văn Định, Phạm Công Thắng, Nguyễn Hữu Lâm

Khoa Vật lý kỹ thuật, Đại học Bách khoa Hà Nội, Số 01 Đại Cồ Việt, Bạch Mai, Hà Nội

*Email: huy.nt217369@sis.hust.edu.vn

Tóm tắt:

Việc thu giảm kích thước MOSFET xuống dưới 50 nm đã gây ra những vấn đề tiêu thụ điện năng dưới ngưỡng và xảy ra các hiệu ứng ngắn kênh. Trong những năm gần đây, transistor hiệu ứng trường xuyên hầm (Tunnel FET - TFET) đã được xem là ứng viên đầy hứa hẹn cho các ứng dụng siêu tiết kiệm năng lượng nhờ khả năng đạt được hệ số chuyển mạch dưới ngưỡng (Subthreshold Slope - SS) thấp hơn giới hạn nhiệt động lực học 60 mV/decade - giới hạn vật lý của MOSFET. Tuy nhiên, hầu hết các đánh giá hiện tại về SS chỉ xem xét một phần ngắn của vùng dưới ngưỡng, bỏ qua sự tăng tuyến tính kéo dài của dòng điện trước khi thiết bị đạt đến trạng thái dẫn mạnh - đặc biệt trong các thiết bị kênh ngắn với hướng xuyên hầm và điện trường khác nhau. Nghiên cứu này sử dụng cấu trúc phẳng truyền thống với kênh dài 20 nm nhằm nêu ra những hạn chế của việc xác định SS chỉ trong vùng dẫn tuyến tính mạnh, cũng như đánh giá lại SS trên toàn bộ đặc tuyến I-V. Kết quả cho thấy giá trị SS trung bình của TFET có thể vượt quá mức của MOSFET truyền thống, đặc biệt khi tốc độ xuyên hầm không còn tăng đáng kể. Độ linh động của hạt tải điện thấp trong TFET có thể dẫn đến sự thay đổi nhiệt độ của linh kiện, làm giảm tiêu hao năng lượng cũng như nhiễu do nhiệt.

Từ khóa: TFET, độ dốc dưới ngưỡng (SS).

GIỚI THIỆU

Tunnel FET (TFET) được nghiên cứu trong những năm gần đây nhờ vào dòng điện dưới ngưỡng thấp so với MOSFET thông thường. TFET được ứng dụng trong IoT, cảm biến và mạch kỹ thuật số có tiêu thụ điện năng thấp [1]. Hoạt động của TFET dựa trên hiệu ứng xuyên hầm từ dải này qua dải khác (Band To Band Tunneling - BTBT), trong đó các điện tử dịch chuyển từ dải hóa trị của cực nguồn vào dải dẫn của kênh. Cơ chế này khác biệt về bản chất so với hiện tượng phát xạ nhiệt mà ta quan sát thấy ở MOSFET thông thường. Nghiên cứu gần đây chỉ ra rằng chiều dài vùng xuyên hầm tối thiểu trong một linh kiện MOSFET ở điện áp cổng V_{GS} = 0 V vào khoảng 14 nm [2].

Ta biết rằng, độ dốc dưới ngưỡng (SS) của linh kiện liên quan đến tỷ lệ giữa độ hỗ dẫn g_m và dòng điện máng I_{DS} [1]:

$$\frac{g_m}{I_{DS}} = \frac{\ln 10}{SS} \quad (1)$$

$$SS = \frac{dV_{GS}}{d(\log I_{DS})} = \ln 10 \frac{kT}{q}\left(1 + \frac{C_d}{C_{ox}}\right) \quad (2)$$

trong đó: C_d là điện dung lớp nghèo, C_{ox} là điện dung lớp oxit cổng.

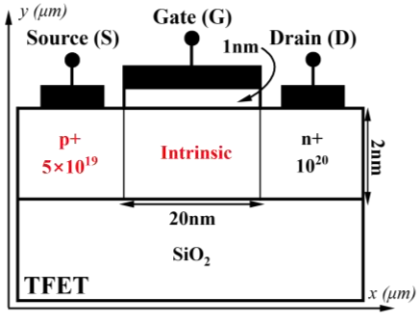
Cơ chế dẫn điện chính của cả hai thiết bị TFET và MOSFET thông qua việc vận chuyển điện tử (kênh loại n). Như đã đề cập trước đó, sự dẫn điện của TFET dựa trên việc cung cấp hạt tải, có nghĩa là các hạt tải được tạo ra liên tục dưới điều kiện các dải năng lượng bị uốn cong đủ mức. Ngược lại, sự dẫn điện của MOSFET phụ thuộc vào một "túi" điện tử đã được pha tạp sẵn tại nguồn. Điều này là sự khác biệt cơ bản nhưng quan trọng, dẫn đến sự gia tăng đột ngột của dòng điện trong TFET, khi mà ban đầu kênh chỉ chứa các điện tử tự do nội tại, rất ít ở điều kiện nhiệt độ phòng 300 K.

Khác với MOSFET, linh kiện TFET không bị giới hạn bởi độ dốc dưới ngưỡng ~60 mV/dec ở nhiệt độ phòng và được cho là có thể đạt được giá trị còn thấp hơn. Tầm quan trọng của việc đánh giá tỷ lệ g_m/I_{DS} được ví tương tự như hiệu suất của thiết bị, cung cấp cái nhìn sâu sắc vào vùng hoạt động của thiết bị. Hệ quả này rất quan trọng, vì nó chỉ ra rằng một thiết bị có điện áp ngưỡng cao hơn hay thấp hơn thông qua việc đánh giá SS, do đó cho phép ước lượng dự đoán thực tế. Đánh giá chính xác điện áp ngưỡng V_{th} cũng dẫn đến nhiều hệ quả quan trọng như tần số hoạt động của mạch [1].

MÔ HÌNH

Trong nghiên cứu này, để nghiên cứu đặc trưng I-V của TFET và các thông số, chúng tôi sử dụng cấu trúc p-i-n với chiều dài kênh dẫn là 20 nm. Cấu trúc

sử dụng là TFET phẳng kênh n sử dụng đế silic trên SOI với chiều sâu khuếch tán 2 nm cho hai cực pha tạp mạnh: cực nguồn pha tạp p^+ với nồng độ 5×10^{19} cm^{-3} và cực máng pha tạp n^+ với nồng độ 1×10^{20} cm^{-3}. Kênh dẫn sử dụng silic thuần có lớp oxit dày 1 nm, phía trên là cực cổng sử dụng polysilicon pha tạp có công thoát ~4,05 eV (Hình 1).



Hình 1: Cấu trúc PIN cùng các thông số của TFET

Sử dụng mô hình xuyên hầm BTBT, mật độ dòng xuyên hầm được đưa ra như sau [3]:

$$J(E)=\frac{q}{\pi\hbar}\iint T(E)\Delta f\,\rho(E_T)dEdE_T \qquad (3)$$

trong đó: $T(E)$ là xác suất xuyên hầm của một điện tử mang năng lượng E, $\rho(E_T)=\sqrt{m_e m_h}/\left(2\pi\hbar^2\right)$ là mật độ trạng thái hai chiều với m_e = 0,22m_0 và m_h = 0,12m_0 (m_0 = 9,1×10^{-31} kg).

$$\Delta f = f_l\left(E+E_T\right)-f_r\left(E+E_T\right) \qquad (4)$$

trong đó: f_l và f_r là các mức quasi-Fermi tương ứng ở bên trái và bên phải của tiếp xúc xuyên hầm.

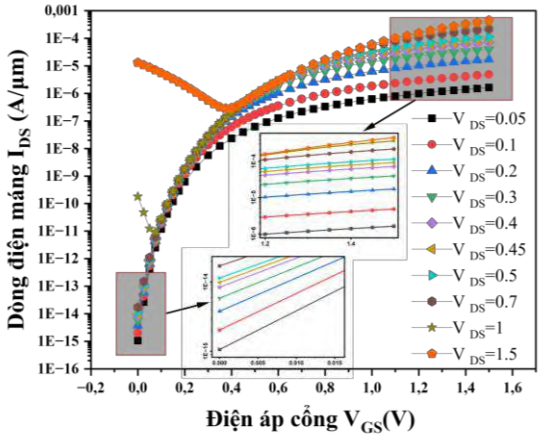
Bên cạnh đó, các vấn đề như thu hẹp vùng cấm do pha tạp [4], độ linh động của hạt dẫn phụ thuộc vào nồng độ pha tạp, nhiệt độ và điện trường [5-7], tái tổ hợp hạt dẫn (SRH - Auger) [8, 9], ion hóa do va chạm [10], hiệu ứng tự gia nhiệt [11] cũng được tính đến trong mô hình. Các kết quả cũng được so sánh với MOSFET kênh n cùng chiều dài kênh dẫn.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Với những giả định và cấu trúc đã mô tả ở trên, các mô phỏng của chúng tôi tái tạo lại xu hướng chung, hành vi của thiết bị TFET và các giá trị thu được như I_{ON}, I_{OFF} và độ dốc dưới ngưỡng (SS), các kết quả này được so sánh với các nghiên cứu khác [12-15].

A. Xác định độ dốc dưới ngưỡng

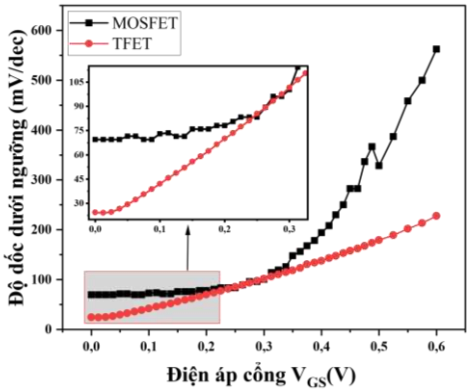
Một xu hướng chung được ghi nhận cho TFET với cấu trúc cổng làm uốn các dải năng lượng của tiếp xúc nguồn - kênh theo trục *y* của cấu trúc, trong khi quá trình xuyên hầm xảy ra theo trục *x*. Thiết bị cho thấy độ dốc dưới ngưỡng (SS) là 18,88 mV/dec, điện áp ngưỡng (V_{th}) là 0,29 V tại V_{DS} = 0,1 V tăng lên đến giá trị SS bằng 47,31 mV/dec, V_{th} là 0,57 V tại V_{DS} = 1,0 V. Độ dốc dưới ngưỡng sẽ tiếp tục tăng khi điện áp V_{DS} còn tăng (Hình 2).



Hình 2: Đặc trưng I_{DS} - V_{GS} tại các V_{DS} khác nhau của TFET

Với cách tiếp cận truyền thống ở trên thông qua đặc trưng I-V, linh kiện TFET có vẻ như là một thiết bị gần như lý tưởng - đặc biệt khi chỉ xem xét một phần nhỏ của độ dốc dưới ngưỡng và sử dụng các phương pháp đánh giá SS thông thường. Tuy nhiên, chúng tôi nhận thấy vấn đề khi phân tích tập trung vào tỷ lệ I_{ON}/I_{OFF} và đánh giá SS. Ví dụ, nếu xem xét tại V_{DS} = 0,5 V, vùng tuyến tính mạnh của TFET tăng lên chưa đến 3 bậc với V_{GS} từ 0 V đến ~0,1 V, chưa đủ điện áp cần thiết để đạt bão hòa (tỷ lệ I_{ON}/I_{OFF} cần đạt ~6 bậc). Có thể thấy vùng tuyến tính I-V bị chi phối bởi điện áp V_{GS} từ 0,1 V đến 0,6 V trước khi đạt đến trạng thái mở ON hoàn toàn. Vùng tuyến tính yếu kéo dài này chiếm ưu thế trong đặc trưng I-V, ngăn cản TFET đạt được hành vi dưới ngưỡng rõ nét như mong đợi do hình thành một chuyển tiếp rộng.

Để đánh giá toàn bộ đường cong đặc tuyến, giá trị $\frac{dV_{GS}}{d(\log I_{DS})}$ được xác định và tính lại giá trị SS này trên toàn bộ đường đặc trưng I-V, sau đó xác định giá trị điện áp ngưỡng trung bình trong cả vùng tuyến tính mạnh và tuyến tính yếu. Cũng cần lưu ý rằng, các giá trị trung bình nêu trên chưa phản ánh hoàn toàn chính xác bản chất vật lý của thiết bị mà chỉ phản ánh một xu hướng tổng thể, vốn chịu ảnh hưởng đáng kể từ vùng tuyến tính đủ mạnh. Do đó, các kết quả này cần được diễn giải một cách thận trọng để tránh dẫn đến nhận định sai lệch rằng thiết bị đang hoạt động trong điều kiện lý tưởng hoặc hoàn hảo.

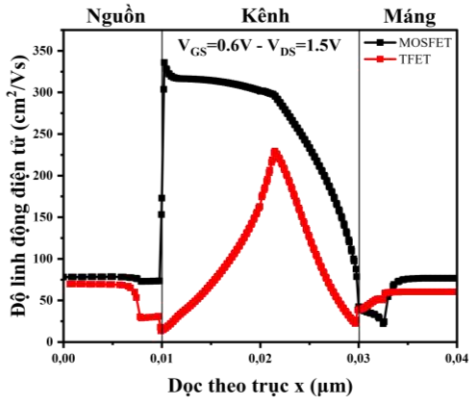


Hình 3: Độ dốc dưới ngưỡng tại V_{DS} = 0,5 V cho hai trường hợp MOSFET và TFET

Kết quả cho thấy độ dốc dưới ngưỡng tính bằng phương pháp thống kê nhiều điểm và lấy trung bình nêu trên cao hơn đáng kể so với phương pháp xác định SS truyền thống như đối với linh kiện MOSFET, nó cho thấy sự phù hợp hơn với đặc tuyến mà ta quan sát khi vùng bão hòa của thiết bị không thể hiện sắc nét mà nó vẫn còn tiếp tục tăng (Hình 3).

B. Hành vi của điện tử

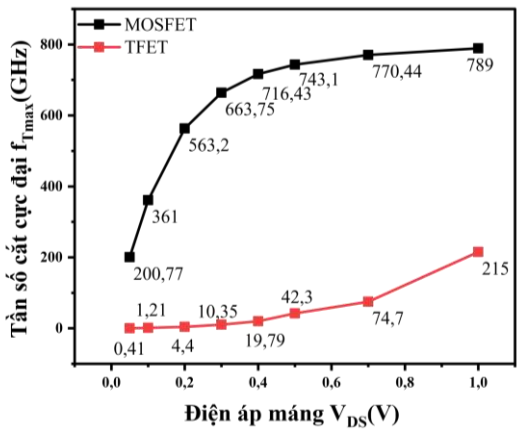
Sự dẫn điện trong TFET bắt nguồn từ các điện tử hóa trị trong dải hóa trị của cực nguồn. Ban đầu, trước khi xảy ra hiện tượng xuyên hầm, các điện tử này có độ linh động thấp do cực nguồn chiếm đa phần là lỗ trống. Cần lưu ý rằng, một trong những điều kiện cho hiện tượng xuyên hầm là bảo toàn động lượng, có nghĩa là dưới một điện áp cổng cụ thể, các điện tử này có thể chuyển sang dải dẫn của kênh mà không cần kích thích thêm. Do đó, một khi chúng đã xuyên hầm, chúng trở thành các điện tử tự do có độ linh động rất thấp. Hình 4 mô tả độ linh động của điện tử trong trường hợp MOSFET và TFET cùng cấu trúc, theo đó độ linh động của điện tử đối với TFET thấp hơn nhiều.



Hình 4: Độ linh động điện tử trong trường hợp MOSFET và TFET

Do độ linh động thấp, năng lượng nhiệt mà các điện tử trong TFET mang theo cũng thấp hơn, làm giảm sự tiêu tán năng lượng của chúng trong quá trình vận chuyển. Điều này xảy ra vì ít năng lượng được truyền cho mạng tinh thể thông qua hiện tượng tán xạ phonon, dẫn đến nhiệt độ thiết bị thấp hơn đáng kể. Điều này cũng giúp trong việc tăng mật độ linh kiện mà không gây nóng cho thiết bị.

Đối với TFET nêu trên, vùng tuyến tính mạnh khi V_{DS} từ 0 V đến ~0,1 V, tuy nhiên trong vùng này độ hỗ dẫn của kênh g_m thấp làm cho TFET có độ dẫn điện kém hơn so với MOSFET. Điều này có thể thấy rõ trong sự so sánh tần số cắt cực đại giữa hai linh kiện (Hình 5). Những quan sát này củng cố thêm phân tích độ dốc dưới ngưỡng (SS) của trên toàn bộ đường cong I-V là có cơ sở và phù hợp với hành vi vận chuyển điện cơ bản của TFET.



Hình 5. Tần số cắt cực đại của linh kiện MOSFET và TFET

Nhờ vào dòng điện dưới ngưỡng và độ linh động của hạt mang điện thấp, TFET biểu hiện dòng điện trạng thái ON thấp hơn đáng kể. Dẫn đến mức tiêu thụ công suất chuyển tiếp thấp hơn nhiều, đặc biệt dưới các điện áp cung cấp thấp V_{DS} < 0,5 V, nơi mà công suất có thể giảm hơn 90 % so với MOSFET. Điều này cũng góp phần làm giảm công suất tỏa nhiệt của linh kiện.

KẾT LUẬN

Nghiên cứu cho thấy những hạn chế của phương pháp xác định độ dốc ngưỡng (SS) truyền thống trong việc dự đoán chính xác hiệu suất của TFET dẫn đến sự thay đổi trong tính toán điện áp ngưỡng và các giá trị liên quan. Chúng tôi đã xem xét trên toàn bộ đặc tuyến của linh kiện TFET và cho thấy sự phù hợp hơn. Kết quả cũng đánh giá hành vi của điện tử thông qua hiệu ứng xuyên ngầm, về độ linh động của điện tử cũng như ảnh hưởng tới tần số cắt của thiết bị. Với đặc tính dòng điện ngưỡng cực

thấp của TFET, linh kiện hoàn toàn có thể xem xét trong việc tích hợp làm các thiết bị điện tử không yêu cầu công suất hay tần số làm việc cao, phù hợp cho các thiết bị đòi hỏi tiết kiệm nhiên liệu, tiêu thụ điện năng thấp.

Tài liệu tham khảo

1. R. Ranjan, K. Pradhan, P. Sahu, Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol., 7, 3, 035009 (2016).
2. A.M. Ionescu, H. Riel, Nature, 479, 7373, 329 (2011).
3. I. Silvaco, Atlas User's Manual DEVICE SIMULATION SOFTWAR (2018).
4. D. Klaassen, J. Slotboom, H. De Graaff, Solid-State Electron., 35, 2, 125 (1992).
5. N.D. Arora, J.R. Hauser, D.J. Roulston, IEEE Trans. Electron Devices, 29, 2, 292 (2005).
6. D.M. Caughey, R. Thomas, Proc. IEEE, 55, 12, 2192 (1967).
7. G. Masetti, M. Severi, S. Solmi, IEEE Trans. Electron Devices, 30, 7, 764 (2005).
8. J. Dziewior, W. Schmid, Appl. Phys. Lett., 31, 5, 346 (1977).
9. J. Fossum, D. Lee, Solid-State Electron., 25, 8, 741 (1982).
10. K. Katayama, T. Toyabe, Proceedings of IEEE International Electron Devices Meeting (IEDM), 135-138 (1989).
11. G.K. Wachutka, IEEE Trans. Comput.-Aided Des. Integr. Circuits Syst., 9, 11, 1141 (2002).
12. F. Mayer et al., Proceedings of IEEE International Electron Devices Meeting (IEDM) (2008).
13. K. Wang, P. Hao, F. Zhang, L. Zhang, Q. Huang, R. Huang, IEEE J. Electron Devices Soc., 13, 237 (2025).
14. Z. Chen et al., IEEE Electron Device Lett., 30, 7, 754 (2009).
15. G. Rangasamy, Z. Zhu, L.-E. Wernersson, IEEE J. Explor. Solid-State Comput. Devices Circuits, 10, 8 (2024).

NGHIÊN CỨU ẢNH HƯỞNG CỦA Ag KÍCH THƯỚC NANOMÉT BIẾN TÍNH TRÊN VẬT LIỆU TiO_2 ĐẾN ĐẶC TÍNH QUANG HỌC VÀ QUANG XÚC TÁC

Phạm Minh Thúy[1], Vũ Đức Chính[2,*], Nguyễn Thúy Vân[2], Chu Thị Thu Hiền[1], Phạm Thanh Bình[2], Phạm Nam Thắng[2]

[1]Bộ môn Hóa học, Khoa Vật liệu Xây dựng, Trường Đại học Xây dựng Hà Nội, Số 55 Giải Phóng, Bạch Mai, Hà Nội
[2]Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, Số 18 Hoàng Quốc Việt, Nghĩa Đô, Hà Nội

*Email: chinhvd@ims.vast.ac.vn

Tóm tắt:

Các hạt nano Ag được lắng đọng trên bề mặt của các hạt TiO_2 bằng phương pháp khử hóa học kết hợp với chiếu xạ UV. Các tổ hợp nano Ag/TiO_2 với hàm lượng Ag khác nhau (0,1 %; 0,2 %; 0,3 %; 0,4 % và 0,5 %) đã được tổng hợp. Các mẫu đã chế tạo được khảo sát đặc tính hóa lí bằng phổ phát xạ huỳnh quang (PL) và phổ huỳnh qiang phân giải theo thời gian (TRPL). Hoạt tính quang xúc tác của các tổ hợp nano đã được đánh giá. So với TiO_2 tinh khiết, Ag/TiO_2 thể hiện hoạt tính cao hơn đối với quá trình phân hủy xanh metylen. Hằng số tốc độ động học giả bậc nhất đối với hàm lượng Ag là 0,1 %; 0,2 %; 0,3 %; 0,4 % và 0,5 % biến tính với TiO_2 lần lượt là $7,94\times10^{-3}$; $8,22\times10^{-3}$; $9,58\times10^{-3}$; $7,79\times10^{-3}$ và $7,29\times10^{-3}$ $phút^{-1}$, cao hơn lần lượt là 2,45; 2,54; 2,94; 2,4 và 2,25 lần so với TiO_2.

Từ khóa: Tổ hợp nano Ag/TiO_2, huỳnh quang, quang xúc tác, xanh metylen.

GIỚI THIỆU

Các hạt nano kim loại quý (NMNP) đã thu hút sự chú ý đáng kể từ cộng đồng khoa học trong những thập kỷ gần đây do các tính chất lý hóa độc đáo của chúng phát sinh từ kích thước và cộng hưởng plasmon bề mặt (SPR) [1, 2]. Mặc dù những tiến bộ trong kỹ thuật tổng hợp đã cho phép chế tạo các NMNP với hình dạng, kích thước và thành phần được thiết kế riêng, nhưng việc hiểu biết toàn diện về bản chất phức tạp và tương tác hiệp đồng của chúng trong vật liệu tổ hợp vẫn là một lĩnh vực nghiên cứu tích cực. Trong số các kim loại khác nhau, bạc (Ag) có một lợi thế đáng kể là không độc Nghiên cứu này nhằm mục đích đóng góp vào sự hiểu biết cơ bản và tối ưu hóa vật liệu tổ hợp Ag/TiO_2 cho ứng dụng trong xử lí môi trường. Bằng cách sử dụng phương pháp khử hóa học kết hợp chiếu ánh sáng tử ngoại để tổng hợp TiO_2 biến tính Ag, chúng tôi nghiên cứu ảnh hưởng của Ag đến đặc tính phát quang của nano TiO_2 anatase. Phổ huỳnh quang (PL) ở nhiệt độ phòng cho thấy các đỉnh phát xạ liên quan đến exciton, vị trí khuyết oxy và ion bạc. Chúng tôi cũng đã khảo sát thời gian sống của các hạt tải trong cả TiO_2 nguyên chất và biến tính với Ag bằng phương pháp phổ huỳnh quang phân giải theo thời gian (TRPL). Hơn nữa, nghiên cứu này sẽ trực tiếp giải quyết vấn đề thực tế của vật liệu tổ hợp nano bằng cách đánh giá hiệu suất quang xúc tác của nó trong quá trình phân hủy hại, chi phí thấp hơn và có đặc tính kháng khuẩn cao hơn so với các kim loại đắt tiền tương tự (Au và Pt) [3]. Pha tạp Ag thường được sử dụng để giảm năng lượng vùng cấm và giảm thiểu sự tái hợp bằng cách hoạt động như một bẫy electron. Do đó, Ag hỗ trợ quá trình phân tách điện tích bằng cách tạo ra một rào cản Schottky giữa TiO_2 và kim loại. Nó cũng tăng cường khả năng hấp thụ ánh sáng khả kiến của TiO_2 do cộng hưởng plasmon bề mặt định xứ (LSPR) bắt nguồn từ sự dao động của các electron bề mặt [4].

Xanh metylen (MB) là một chất ô nhiễm hữu cơ phổ biến và khó phân hủy trong nước thải. Bằng cách liên hệ các đặc tính quang học của tổ hợp Ag/TiO_2 với hoạt tính quang xúc tác của nó, nghiên cứu này nhằm mục đích cung cấp những hiểu biết có giá trị cho việc phát triển các vật liệu quang xúc tác hiệu quả cao để khắc phục ô nhiễm môi trường.

THỰC NGHIỆM

Chế tạo vật liệu TiO_2

Titanium butoxide được hòa tan trong cồn tuyệt đối với tỉ lệ về thể tích 5:2. Sau đó, toàn bộ dung dịch TBOT trong cồn được phân tán đều trong nước trong điều kiện khuấy từ liên tục cho đến khi tạo

được hỗn hợp đồng nhất. Chất rắn là các hạt nano $Ti(OH)_4$ tạo thành sẽ được tách ra khỏi dung dịch bằng phương pháp ly tâm tốc độ 4000 vòng/phút trong thời gian 10 phút và được rửa thật kỹ bằng nước cất và cồn tuyệt đối. Chất rắn được thu hồi và sấy khô trong tủ sấy ở nhiệt độ 60 ^oC cho tới khi khối lượng không đổi. Sản phẩm thu được sẽ được đem đi nung ở nhiệt độ 450 ^oC trong điều kiện không khí. Sau khi nung, mẫu được để nguội và nghiền mịn bằng cối sứ và lưu trữ trong bình hút ẩm cho các nghiên cứu tiếp theo.

Chế tạo vật liệu TiO_2 biến tính Ag

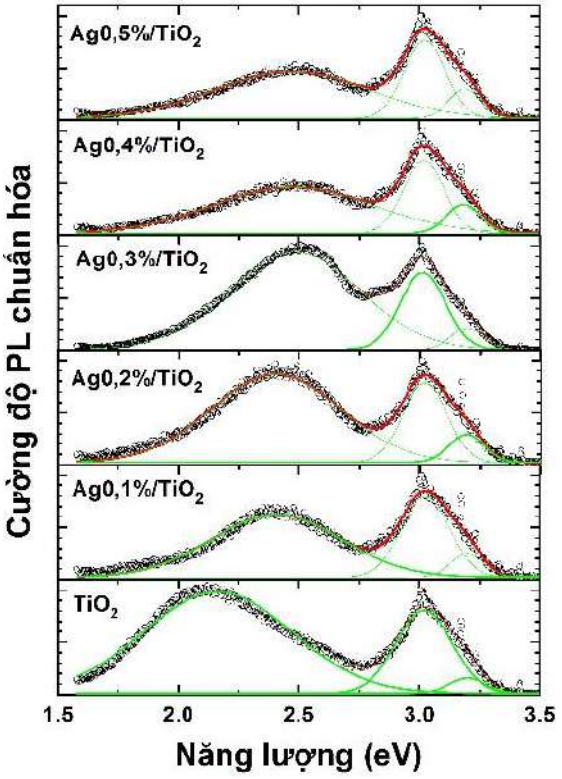
Vật liệu tổ hợp nano Ag/TiO_2 được chế tạo bằng phương pháp khử hóa học kết hợp chiếu ánh sáng tử ngoại. Phân tán bột nano TiO_2 đã được chế tạo vào nước cất. Hỗn hợp được khuấy liên tục trong 30 phút. Thêm dung dịch $AgNO_3$ với hàm lượng thay đổi từ 0,1 % đến 0,5 % và lượng vừa đủ chất khử $NaBH_4$ vào dung dịch chứa TiO_2. Hỗn hợp này được khuấy liên tục bằng chiếu xạ UV ở bước sóng 265 nm trong 1 giờ. Trong quá trình phản ứng, dưới tác dụng của chất khử và tia UV, các ion Ag^+ sẽ bị khử thành các nano Ag bám trên bề mặt nano TiO_2. Sau khi phản ứng kết thúc, Ag/TiO_2 hình thành được tách ra khỏi dung dịch bằng cách ly tâm ở tốc độ 4000 vòng/phút trong 10 phút. Vật liệu biến tính nano Ag/TiO_2 được rửa sạch bằng nước cất, cồn và sấy khô qua đêm ở 60 ^oC.

Khảo sát hoạt tính xúc tác quang của vật liệu TiO_2 biến tính Ag

Thí nghiệm nghiên cứu đánh giá khả năng xúc tác quang của các vật liệu Ag/TiO_2 với hàm lượng Ag thay đổi từ 0,1 %; 0,2 %; 0,3 %; 0,4 % và 0,5 % được thực hiện đối với MB dưới đèn UV với bước sóng trung tâm là 254 nm. Trong mỗi thí nghiệm 7,5 mg chất xúc tác dạng bột được phân tán trong 25 mL dung dịch xanh methylene (MB, 16 ppm). Nồng độ còn lại của MB được xác định bằng máy quang phổ UV-Vis ở bước sóng 664 nm.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

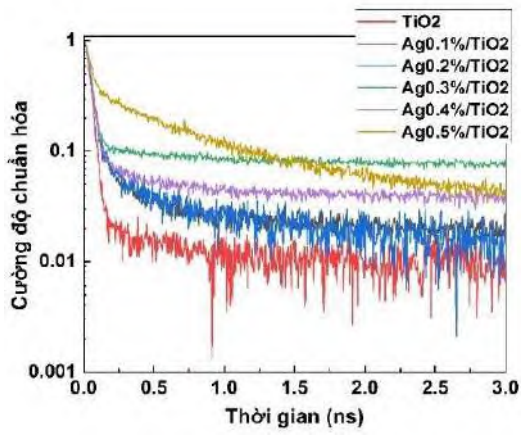
Phổ PL là một công cụ quan trọng để kiểm tra hiệu quả của việc bẫy, vận chuyển và truyền tải hạt mang điện. Phổ PL của TiO_2 có liên quan đến sự tái tổ hợp của các điện tử - lỗ trống (e^--h^+) quang sinh, các cặp e^--h^+ tự do và các cặp e^--h^+ tự bẫy (STE). Những sự tái hợp này có thể do khuyết tật bề mặt trong tinh thể TiO_2 có kích thước nano, chẳng hạn như sự biến dạng mạng và sự thiếu hụt oxy bề mặt. Các mức bẫy sâu liên quan đến nút khuyết oxy với mức năng lượng trong khoảng từ 0,7-0,8 eV dưới dải dẫn. Đỉnh phát xạ ở bước sóng 410 nm (~3 eV) được cho là do STE định vị trên bát diện TiO_6 (Hình 1). Trong phổ PL của các vật liệu, tia lazer với bước sóng 325 nm được sử dụng với vai trò là bức xạ kích thích. Đối với TiO_2, sau khi được chiếu sáng, các điện tử trong vùng dẫn của TiO_2 được hình thành và di chuyển qua mạng ion, tương tác với các ion mạng và sau đó định vị trên một vị trí mạng tinh thể. Điện tử này sẽ bắt giữ một lỗ trống, tạo ra cặp e^--h^+ tự bẫy STE [5]. Vùng phát xạ trên phổ PL của TiO_2 xuất hiện ba dải khác nhau ở ~3,2 eV (388 nm), ~3 eV (413 nm) và 2,16 eV (574 nm) (Hình 1).



Hình 1. Phổ PL của TiO_2 (a), Ag 0,1%/TiO_2 (b), Ag 0,2%/TiO_2 (c), Ag 0,3%/TiO_2 (d), Ag 0,4%/TiO_2 (e) và Ag 0,5%/TiO_2 (f). Đường rộng là đường thực nghiệm và các đường thành phần là đỉnh phát xạ được khớp theo Gauss

Phổ PL của các mẫu vật liệu Ag/TiO_2 được thể hiện trên hình 1b-f. Các phổ cũng xuất hiện hai vùng phát xạ chính: một tại bước sóng 410 nm (~3 eV) tương ứng với STE như đã đề cập trước đó, và vùng còn lại khoảng 496-516 nm (2,4-2,5 eV) do sự phát xạ tái tổ hợp của các điện tử tự do trong vùng dẫn với các lỗ trống ít linh động bị giữ ở trạng thái khuyết tật sâu (0,7-1,4 eV trên đỉnh dải hóa trị) [6].

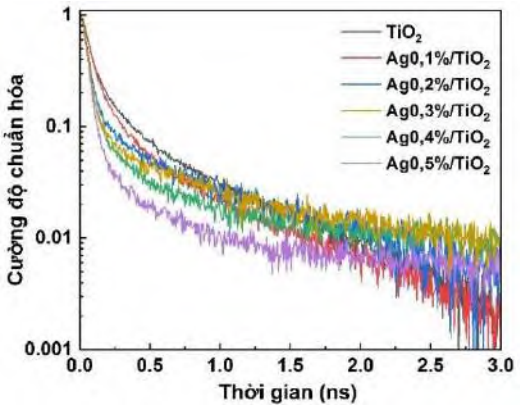
Khi nghiên cứu tín hiệu PL tại bước sóng 410 nm, thời gian phân rã PL của mẫu Ag/TiO_2 chậm hơn đáng kể so với TiO_2 (~42 ps) (Hình 2). Sự phân rã chậm hơn này do tổ hợp sự tái hợp không bức xạ với sự tái hợp bức xạ. Sau quá trình hình thành và phân tách các cặp electron - lỗ trống, một số electron và lỗ trống bị giữ lại ở các vị trí mạng tinh thể (chẳng hạn như nút khuyết oxy và các khuyết tật khác) hoặc trạng thái bề mặt. Một số hạt mang điện này tiếp tục di chuyển lên bề mặt, nơi chúng bị giữ lại ở nhiều vị trí khác nhau. Sự suy biến theo cấp số nhân, đặc trưng bởi ba đại lượng thời gian liên quan (τ_1, τ_2 và τ_3) lần lượt tương ứng với sự phân bố của các bẫy nông, sự vận chuyển hạt mang điện từ TiO_2 sang Ag, tăng khả năng phân tách các cặp electron và lỗ trống [7] và các vị trí bẫy sâu bên trong nano TiO_2 [8]. Đối với TiO_2, xuất hiện một đại lượng thời gian duy nhất τ_1 = 42,12 ps liên quan tới trạng thái bẫy nông. Sự tái tổ hợp này tạo nên sự phân rã nhanh ở cả nano TiO_2 và Ag/TiO_2. Sau khi biến tính Ag với hàm lượng 0,3% lên trên bề mặt TiO_2, thời gian sống trung bình tăng từ 42,12 ps lên 77,5 ns. Điều này thể hiện rằng bẫy lỗ trống được cải thiện bởi hiệu ứng Auger là nguyên nhân chính dẫn đến quá trình dập tắt huỳnh quang vùng tử ngoại của hỗn hợp Ag/TiO_2. So sánh động học phục hồi của vật liệu biến tính TiO_2 với các hàm lượng bạc khác nhau thì thời gian phân rã của PL vùng tử ngoại Ag0,3%/TiO_2 là lớn nhất.



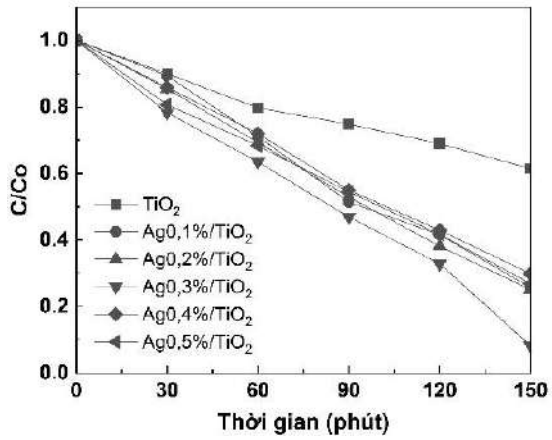
Hình 2. Phổ TRPL của vật liệu TiO_2 và Ag/TiO_2 tại bước sóng 410 nm

Điều đáng chú ý hơn nữa là lượng bạc trong vật liệu Ag/TiO_2 ảnh hưởng đáng kể đến hiệu quả truyền điện tích. Vật liệu tổng hợp Ag0,1%/TiO_2 và Ag 0,2%/TiO_2 có thời gian sống của hạt mang điện thấp hơn so với Ag 0,3%/TiO_2. Sự thuận lợi về mặt nhiệt động học vì sự khác biệt về vị trí công thoát của Ag và TiO_2 là nhỏ nên các hạt mang điện quang sinh có thể di chuyển đến bề mặt phân cách của Ag/TiO_2. Sự di chuyển điện tích bề mặt này giúp kéo dài thời gian sống của các hạt mang điện ở bước sóng 495-530 nm [7]. Khi hàm lượng Ag tăng lên, tác động của trạng thái Ag 4d đóng vai trò như các bẫy lỗ trống là các trung tâm tái tổ hợp [9, 10]. Điều này giải thích sự gia tăng thời gian sống ở nồng độ Ag thấp và giảm thời gian sống ở nồng độ Ag cao.

Khi nghiên cứu đường TRPL tại bước sóng 496-516 nm, thời gian sống thành phần tăng từ 400 ps đến 860 ps và có xu hướng giảm khi tăng nồng độ Ag lên cao hơn, cho thấy cơ chế PL bị ảnh hưởng đáng kể bởi các trạng thái bẫy (Hình 3). Điều này cho thấy sự tái tổ hợp xảy ra giữa các electron trong vùng dẫn và các lỗ trống bị bẫy. Sau khi đưa Ag lên bề mặt TiO_2, thành phần này giảm từ 16 % xuống còn 2,1 %. Điều này chỉ ra rằng các nhóm hydroxyl bề mặt có ảnh hưởng rất nhỏ đến quá trình tái hợp của lỗ trống và chủ yếu bẫy các electron chứ không phải lỗ trống.



Hình 3. Phổ TRPL của vật liệu TiO_2 và Ag/TiO_2 tại bước sóng 496-516 nm



Hình 4. Hiệu ứng quang xúc tác phân hủy MB của vật liệu TiO_2 và các vật liệu Ag/TiO_2

Hình 4 minh họa hiệu suất xúc tác quang tia UV của các hạt nano TiO_2 biến tính kim loại quý Ag với các hàm lượng khác nhau. Khả năng xúc tác quang của tất cả các mẫu đã chế tạo được đánh giá bằng cách kiểm tra sự phân hủy MB theo thời gian.

Sự giảm nồng độ tương đối của MB được ước tính bằng cách đo cường độ của bước sóng cực đại tại 664 nm từ phổ hấp thụ. Kết quả chỉ ra rằng quá trình phân hủy MB đạt hiệu quả cao nhất khi sử dụng xúc tác có hàm lượng bạc 0,3 % trong Ag/TiO_2. Hằng số tốc độ (k) của các hạt nano TiO_2 nguyên chất được tính toán có giá trị là $3{,}24\times10^{-3}$ $phút^{-1}$. Sau khi biến tính các nano TiO_2 để tạo thành chất xúc tác quang Ag/TiO_2 có hoạt tính xúc tác quang được tăng cường, với hằng số tốc độ tăng từ $7{,}29\times10^{-3}$ $phút^{-1}$ lên $9{,}58\times10^{-3}$ $phút^{-1}$ khi hàm lượng Ag thay đổi từ 0,1 % đến 0,3 %. Đối với các chất xúc tác quang Ag 0,4%/TiO_2 và Ag 0,5%/TiO_2, mức năng lượng Ag-4d tự do trở thành tâm tái hợp cho các electron và lỗ trống quang sinh (đóng góp tăng cường UV) [11]. Do đó, mẫu Ag 0,3%/TiO_2 thể hiện hiệu suất xúc tác quang tia UV cao nhất nhờ khả năng phân tách hiệu quả các electron và lỗ trống quang sinh.

KẾT LUẬN

Ảnh hưởng của trạng thái bẫy lên sự truyền điện tích bề mặt tiếp xúc trong Ag/TiO_2 đã được khảo sát bằng phương pháp PL và TRPL. Mật độ trạng thái bẫy trong cả TiO_2 và Ag/TiO_2 đã được đánh giá thông qua các phép đo PL, và sự phân bố của các bẫy trong các hạt nano TiO_2 và Ag/TiO_2 ở các thế khác nhau đã được ước tính. Các bẫy này chủ yếu hoạt động như bẫy electron hơn là bẫy lỗ trống trong Ag-TiO2 tổng hợp. Cả bẫy sâu và bẫy nông đều góp phần vào hoạt động quang xúc tác trong vùng UV. Ngoài ra, việc so sánh thời gian sống của các hạt mang quang sinh trong TiO_2 và Ag-TiO_2 NP cho thấy mật độ bẫy tăng kéo dài thời gian sống của hạt mang điện. Điều này có thể là kết quả của sự chuyển đổi giữa các trạng thái dải dẫn, trạng thái bẫy nông và trạng thái bẫy sâu. Các bẫy nông có thể bắt giữ các electron bị kích thích quang và chuyển chúng đến dải dẫn để hoạt động, qua đó cho thấy vai trò quan trọng của các loại bẫy khác nhau trong vật liệu tổ hợp Ag/TiO_2 đến tăng cường hoạt tính quang xúc tác.

Lời cảm ơn: Công trình này được thực hiện với sự hỗ trợ về kinh phí của Chương trình hỗ trợ hoạt động nghiên cứu khoa học cho nghiên cứu viên cao cấp năm 2025, mã số: NVCC04.04/25-25.

Tài liệu tham khảo

1. R.P. Zaccaria, et al., ACS Appl. Mater. Interfaces, 8, 8024 (2016).
2. V.D. Chinh, N. Q. Trung, Int. J. Nanotechnol., 12, 515 (2015).
3. A. Meher, et al., Hybrid Adv., 6, 100184 (2024).
4. D. Jiang, et al., J. Chem. Eng. Jpn., 57, 1 (2024).
5. V.D. Chinh, N.Q. Liem, H.S. Cho, S.C. Jeoung, Catal. Commun., 139, 105970 (2020).
6. D.K. Pallotti, L. Passoni, P. Maddalena, F. Di Fonzo, S. Lettieri, J. Phys. Chem. C, 121, 9011–9021 (2017).
7. D. Kanakaraju, F. D. Kutiang, Y. C. Lim, P. S. Goh, Appl. Mater. Today, 27, 101500 (2022).
8. R.S. Varma, et al., Catal. Sci. Technol., 6, 8428–8440 (2016).
9. R. Duan, W. Qin, X. Xiao, B. Ma, Z. Zheng, ACS Omega, 7, 34213–34221 (2022).
10. S.A. Novikov, A.D. Valueva, V.V. Klepov, Dalton Trans., 53, 12442 (2024).
11. K. Basavaraj, A. Nyayban, S. Panda, Mater. Sci. Eng.: IOP Conf. Ser., 1248, 012064 (2022).

CHẾ TẠO VÀ CÁC TÍNH CHẤT ĐẶC TRƯNG CỦA MÀNG MỎNG DẪN ĐIỆN TRONG SUỐT DỰA TRÊN CẤU TRÚC LAI VẬT LIỆU NANO CACBON - POLY(3,4-ETHYLENE DIOXYTHIOPHENE): POLY(STYRENE SULFONATE)

Đỗ Tuân[1,2,*], Nguyễn Thị Huyền[1,3], Nguyễn Văn Tú[1], Trần Văn Hậu[1], Cao Thị Thanh[1], Bùi Hùng Thắng[1], Phạm Văn Nhất[2], Nguyễn Văn Hảo[4], Nguyễn Thị Xiêm[4], Nguyễn Văn Chúc[1], Phan Ngọc Minh[3], Phạm Văn Trình[1]

[1]Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam
[2]Trường Đại học Khoa học và Công nghệ Hà Nội, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam
[3]Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam
[4]Viện Khoa học và Công nghệ, Trường Đại học Khoa học, Đại học Thái Nguyên

*Email: dotuan@ims.vast.ac.vn

Tóm tắt:

Màng mỏng dẫn điện trong suốt (TCFs) được ứng dụng rộng rãi trong nhiều linh kiện của các thiết bị điện tử hiện đại, bao gồm màn hình cảm ứng, màn hình tinh thể lỏng, pin mặt trời hữu cơ và điốt phát quang hữu cơ. Cấu trúc lai giữa vật liệu nano cacbon và poly(3,4-ethylene dioxythiophene):poly(styrene sulfonate) (PEDOT:PSS) đang được đề xuất như một phương án thay thế tiềm năng cho oxit indium thiếc (ITO) trong vai trò TCFs nhờ vào độ dẫn điện cao, độ trong suốt quang học tốt và tính chất cơ học vượt trội. Trong nghiên cứu này, các màng TCFs dựa trên cấu trúc lai vật liệu nano cacbon (ống nano cacbon/graphene) - PEDOT:PSS đã được chế tạo trên đế thủy tinh bằng phương pháp quay phủ ở nhiệt độ phòng. Các mẫu màng mỏng dẫn điện trên cơ sở PEDOT:PSS được pha trộn với các vật liệu nano cacbon bao gồm ống nano cacbon (CNT), graphene (Gr) và vật liệu lai Gr-CNT. Phân tích hình thái và cấu trúc cho thấy các màng được chế tạo có bề mặt tương đối đồng nhất, cho thấy sự phân tán tốt của các vật liệu nano trong nền PEDOT:PSS. Độ truyền qua trong vùng khả kiến của các mẫu màng đều đạt trên 75 %. Kết quả cho thấy với các mẫu màng chứa CNT và Gr, nồng độ tối ưu để đạt điện trở bề mặt thấp nhất là 0,4 %. Khi tăng nồng độ lên cao hơn, điện trở bề mặt có xu hướng tăng do hiện tượng kết tụ vật liệu, làm gia tăng điện trở tiếp xúc giữa các đám CNT hoặc Gr. Màng chứa vật liệu lai Gr-CNT cho thấy đặc tính điện tốt hơn, với điện trở bề mặt thấp nhất là 105 Ω/sq và đạt hệ số phẩm chất cao nhất là $\Phi = 18{,}69 \times 10^{-3}\ \Omega^{-1}$ khi nồng độ Gr-CNT là 0,6 %. Kết quả thu được chứng minh rằng sự kết hợp giữa Gr và CNT đã cải thiện đáng kể tính chất điện và quang của màng so với khi sử dụng riêng rẽ từng vật liệu.

Từ khóa: Màng mỏng dẫn điện trong suốt, graphene, ống nano cacbon, độ dẫn điện, độ truyền qua.

GIỚI THIỆU

Màng mỏng dẫn điện trong suốt là thành phần thiết yếu trong các thiết bị quang điện tử. ITO hiện là vật liệu chiếm ưu thế nhờ độ dẫn điện và truyền qua cao, song vật liệu này có hạn chế về chi phí do indi khan hiếm, truyền qua thấp ở vùng hồng ngoại gần, giòn và kém bền trong môi trường axit [1, 2]. Do đó, việc phát triển vật liệu thay thế với chi phí thấp, độ linh hoạt cao và tính ổn định tốt đang được quan tâm mạnh mẽ. Polymer dẫn điện trong suốt đã được nghiên cứu như một giải pháp tiềm năng, làm vật liệu nền cho phép chế tạo điện cực linh hoạt, phù hợp với thiết bị điện tử dẻo thế hệ mới. Trong số các polymer dẫn điện, PEDOT:PSS hiện được xem là vật liệu thành công nhất khi ứng dụng trong các linh kiện quang điện nhờ độ trong suốt, khả năng dẫn điện và dễ dàng xử lý dưới dạng dung dịch. Tuy nhiên, vẫn tồn tại những khuyết điểm như độ dẫn điện trung bình, kém ổn định hóa học trong môi trường nước và sự suy giảm hiệu suất [3]. CNT có tỷ lệ kích thước lớn, khả năng dẫn điện, dẫn nhiệt vượt trội, trong khi Gr là vật liệu cấu trúc hai chiều (2D) siêu bền, gần như trong suốt, dẫn điện và dẫn nhiệt tốt, với diện tích bề mặt rất lớn [4, 5]. Cả hai vật liệu này có thể được chức năng hóa bề mặt để tăng khả năng tương thích, phân tán và mở rộng ứng dụng trong nhiều lĩnh vực. Sự kết hợp giữa polymer dẫn điện và vật liệu nano cacbon trên tạo ra cấu trúc lai có tính linh hoạt, dẫn điện cao và độ trong suốt quang học tốt. Polymer giúp hình thành màng đồng nhất, dễ gia công; CNT cung cấp đường dẫn điện tử hiệu quả; Gr tạo các nút kết nối nhờ diện tích bề mặt lớn [6]. Mạng lưới liên thông này hứa hẹn thay thế ITO trong một số ứng dụng với chi phí thấp và tính linh hoạt cao. Mục tiêu của chúng tôi là phát triển quy trình chế tạo màng mỏng trong suốt dựa trên cấu trúc lai PEDOT:PSS/nano cacbon và nghiên cứu các tính chất quang học, điện và hình thái học của các màng mỏng thu được.

THỰC NGHIỆM

Vật liệu: CNT đa tường chế tạo bằng phương pháp lắng đọng hóa học pha hơi (CVD), có đường kính ngoài 20-30 nm, chiều dày 15-20 nm và chiều dài 10-30 µm; Gr chế tạo bằng phương pháp bóc tách plasma, có đường kính trung bình 2 µm. PEDOT:PSS (PH1000) với tỷ lệ PEDOT:PSS = 1:2.5; Axit Sulfuric (H_2SO_4) 98 %, axit Nitric (HNO_3) 65 %, ethylene Glycol (EG) (Merck); Đế thủy tinh (25×25 mm, độ dày 1,1 mm).

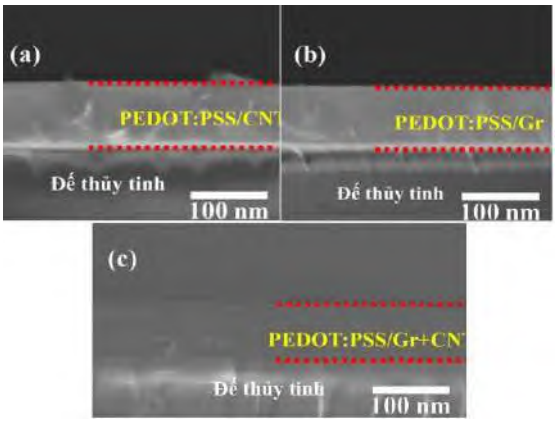
Oxy hóa CNT và Gr: Nhằm cải thiện khả năng phân tán và tương tác với nền polymer, CNT và Gr đều được oxy hóa bằng hỗn hợp H_2SO_4:HNO_3 (tỉ lệ 3:1) ở 70 ^oC trong 5 giờ, sau đó rửa nhiều lần bằng nước khử ion cho đến pH trung tính và sấy chân không ở 80 °C trong 12 giờ. Bột thu được sau đó được phân tán vào EG, tạo thành hai dung dịch huyền phù CNT và Gr có nồng độ 1 g/L. Dung dịch lai Gr-CNT thu được bằng cách trộn hai dung dịch trên với tỉ lệ 1:1 và rung siêu âm trong 10 phút.

Chế tạo màng mỏng: Các dung dịch chứa CNT, Gr và Gr-CNT thu được ở trên lần lượt được đưa vào PEDOT:PSS với tỉ lệ phần trăm thể tích là 0,2 %, 0,4 % và 0,6 %. Sau đó mỗi dung dịch được quay phủ ly tâm lên đế thủy tinh với tốc độ 2000 vòng/phút trong 10 giây đầu và tăng lên 5000 vòng/phút trong 60 giây. Các màng thu được được ủ tại 140 ^oC trong 1 h với môi trường khí N_2 để thu được màng mỏng trong suốt.

Phương pháp đặc trưng: Hình thái học: hiển vi điện tử quét phát xạ trường (SEM) (Hitachi, S-4800); Thành phần: phổ tán xạ Raman (Horiba, XploRa plus), phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR) (Jasco, FT/IR-4600). Độ truyền qua quang học: phổ hấp thụ UV-VIS (Jasco, V-770). Độ dẫn điện: phương pháp đo bốn đầu dò (Loresta, MCP-T610). Hệ số phẩm chất đánh giá hiệu suất tổng thể của màng mỏng sẽ được tính toán qua độ truyền qua và độ dẫn điện.

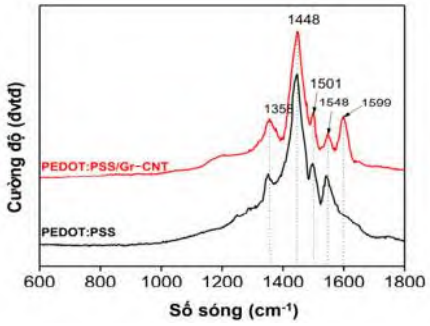
KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Với phương pháp quay phủ ly tâm, độ dày màng phụ thuộc vào (i) tính chất dung dịch phủ; (ii) thông số quay; (iii) tốc độ bay hơi, điều kiện môi trường; (iv) bề mặt đế và cách nhỏ dung dịch [7]. Tất cả các mẫu mảng mỏng đều được chế tạo với các thông số kỹ thuật không đổi, nên khác biệt về độ dày của các màng chỉ phụ thuộc vào tính chất của dung dịch phủ. Hình 1 là ảnh SEM mặt cắt ngang của các mẫu màng mỏng PEDOT:PSS/CNT, PEDOT:PSS/Gr và PEDOT:PSS/Gr-CNT với nồng độ phụ gia là 0,4 %: Cả ba mẫu màng mỏng đều có chiều dày khoảng 100 nm, gần như không có sự chênh lệch. Ta có thể thấy rằng do tỉ lệ của phụ gia so với vật liệu nền là rất nhỏ nên không ảnh hưởng lên chiều dày của màng mỏng thu được.



Hình 1. Ảnh SEM mặt cắt ngang của các màng mỏng (a) PEDOT:PSS/CNT, (b) PEDOT:PSS/Gr, (c) PEDOT:PSS/Gr-CNT trên đế thủy tinh

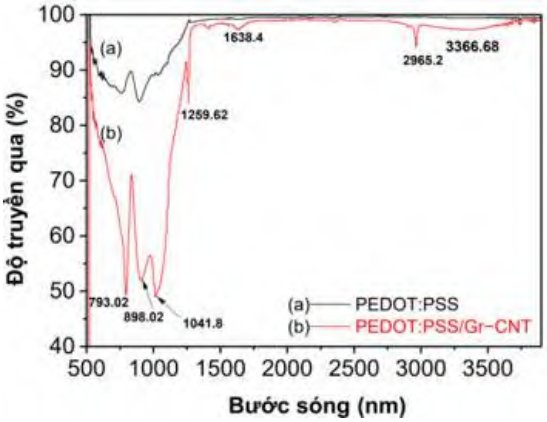
Phổ tán xạ Raman của PEDOT:PSS và PEDOT:PSS/Gr-CNT, với các đỉnh đặc trưng, được trình bày trong Hình 2. Ở cả hai mẫu vật liệu đều quan sát thấy các đỉnh tại số sóng 1448 cm^{-1}, 1501 cm^{-1} và 1548 cm^{-1}. Các dao động của liên kết C=C được đặc trưng bởi hai đỉnh khoảng 1500 cm^{-1} (dao động đối xứng) và 1600 cm^{-1} (dao động bất đối xứng). Sự hiện diện của PEDOT:PSS trong hỗn hợp được khẳng định qua các đỉnh nằm trong vùng 1400-1500 cm^{-1}, bắt nguồn từ hiện tượng cộng hưởng vòng thiophene giữa hai trạng thái benzoid và quinoid trong phân tử PEDOT [8]. Ngoài ra, trong mẫu PEDOT:PSS/Gr-CNT, đỉnh tại 1599 cm^{-1} được xác định là đỉnh G, đặc trưng cho cấu trúc của CNT và Gr.



Hình 2. Phổ tán xạ Raman của PEDOT:PSS và PEDOT:PSS/Gr-CNT

Hình 3 trình bày phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR) của mẫu PEDOT:PSS nguyên chất và mẫu PEDOT:PSS chứa vật liệu lai Gr-CNT. Ở cả hai phổ đều xuất hiện các đỉnh tại 793 cm^{-1}, 898 cm^{-1} và 1042 cm^{-1}, đặc trưng cho nền đế thủy tinh sử

dụng trong phép đo. Đỉnh hấp thụ tại 1260 cm^{-1} được gán cho dao động kéo giãn liên kết C-O, biểu thị sự hiện diện của nhóm chức carboxyl (-COOH), đỉnh rộng tại 3366 cm^{-1} cho thấy sự hiện diện của nhóm hydroxyl (-OH) hình thành từ quá trình chức năng hóa bằng hỗn hợp axit mạnh H_2SO_4/HNO_3. Đỉnh tại 1638 cm^{-1} phản ánh dao động liên kết C=C, đặc trưng cho mạng cấu trúc graphitic của Gr và CNT. Các kết quả này chứng tỏ Gr và CNT đã được tích hợp thành công vào nền PEDOT:PSS, đồng thời cấu trúc hóa học của các thành phần chính hầu như không thay đổi, cho thấy quá trình chế tạo màng không làm phá vỡ cấu trúc ban đầu của vật liệu tổ hợp.

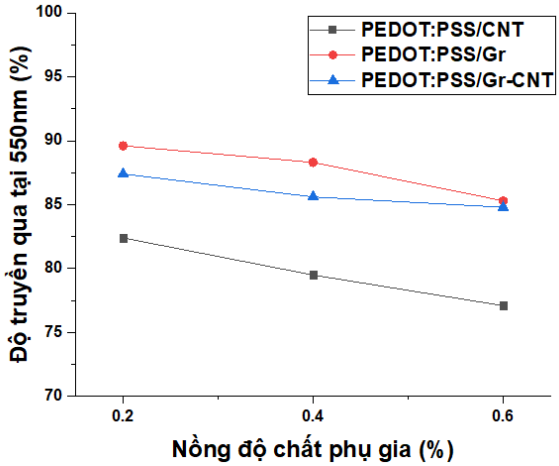


Hình 3. Phổ FTIR của PEDOT:PSS và PEDOT:PSS/Gr-CNT

Hình 4 so sánh độ truyền qua tại bước sóng 550 nm của các màng PEDOT:PSS chứa các loại vật liệu nano cacbon khác nhau, gồm CNT, Gr và vật liệu lai Gr-CNT, ở các nồng độ khác nhau. Kết quả cho thấy, khi nồng độ vật liệu nano cacbon tăng, độ truyền qua của màng giảm ở tất cả các mẫu, do mật độ hấp thụ quang và tán xạ ánh sáng trong màng gia tăng. So sánh giữa ba loại vật liệu cho thấy: (i) màng chứa CNT có độ truyền qua thấp nhất, phản ánh khả năng hấp thụ và tán xạ ánh sáng cao; (ii) màng chứa Gr đạt độ truyền qua cao nhất, phù hợp với đặc tính quang học ưu việt của graphene, đặc biệt ở cấu trúc đơn hoặc vài lớp; (iii) màng chứa vật liệu lai Gr-CNT có giá trị trung gian, thể hiện sự kết hợp giữa độ truyền qua cao của graphene và khả năng hấp thụ mạnh của CNT.

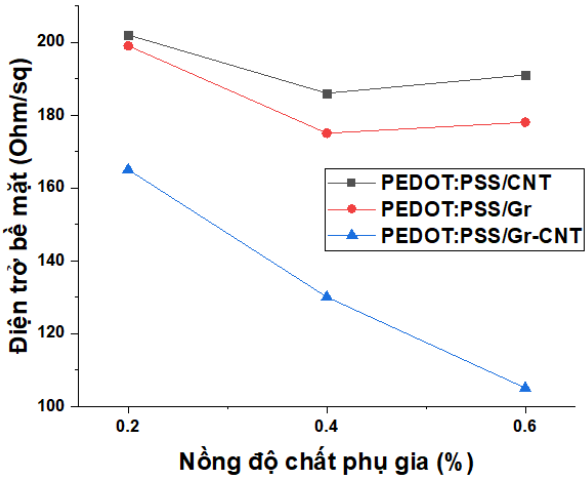
Điện trở bề mặt của màng PEDOT:PSS nguyên chất được xác định bằng phương pháp bốn mũi dò với cùng độ dày đo được là 247 Ω/sq. Điện trở bề mặt của các màng mỏng chứa các phụ gia nano cacbon đo được thể hiện ở Hình 5.

Với màng chứa CNT, khi hàm lượng tăng từ 0,2 % đến 0,4 %, điện trở bề mặt giảm và đạt giá trị thấp nhất 186 Ω/sq, như vậy thấp hơn khoảng 25 % so với mẫu PEDOT:PSS nguyên chất. Điều này phản ánh sự gia tăng độ dẫn điện nhờ CNT có tính dẫn điện cao. Tuy nhiên, ở hàm lượng 0,6 %, điện trở bề mặt lại tăng, nguyên nhân được cho là do hiện tượng kết đám CNT trong nền PEDOT:PSS, làm phát sinh điện trở tiếp xúc giữa các ống và cản trở dòng điện.



Hình 4. So sánh độ truyền qua của các màng mỏng lai PEDOT:PSS và CNT, Gr, Gr-CNT với hàm lượng khác nhau

Đối với màng chứa Gr, mẫu 0,4 % Gr có điện trở bề mặt thấp nhất 175 Ω/sq, giảm khoảng 30 % so với màng PEDOT:PSS. Khi hàm lượng tăng lên 0,6 %, điện trở bề mặt tăng trở lại, có thể do hiệu ứng xếp chồng π-π gây kết đám các tấm graphene, làm giảm hiệu quả dẫn điện.



Hình 5. So sánh điện trở bề mặt của các màng mỏng lai PEDOT:PSS và CNT, Gr, Gr-CNT với hàm lượng khác nhau

Trong trường hợp vật liệu lai Gr-CNT, điện trở bề mặt giảm liên tục khi tăng hàm lượng và đạt giá trị thấp nhất 105 Ω/sq tại 0,6 %, thấp hơn 57 % so với màng PEDOT:PSS nguyên chất. Sự cải thiện đáng kể này được cho là kết quả của hiệu ứng cộng

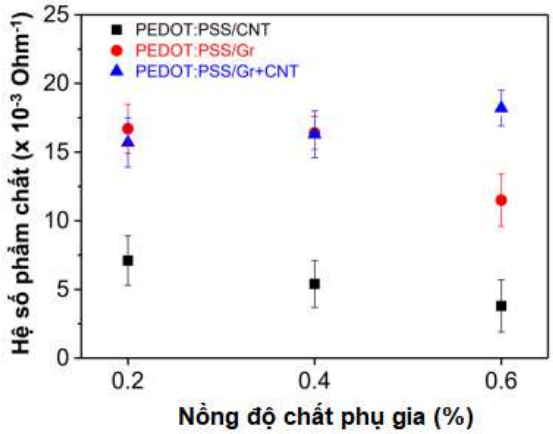
hưởng từ cả CNT và Gr: CNT ngăn cản sự kết đám của graphene, đồng thời mạng lưới lai phân tán đều trong nền PEDOT:PSS tạo nên cấu trúc dẫn điện đồng nhất và liên tục.

Từ các kết quả trên, chúng ta có thể thấy rằng màng PEDOT:PSS chứa vật liệu lai Gr-CNT thể hiện độ dẫn điện vượt trội hơn hẳn so với các màng chỉ chứa CNT hoặc Gr riêng lẻ.

Để đánh giá hiệu suất của các màng dẫn điện trong suốt, Haacke đã đề xuất hệ số phẩm chất (Φ), được xác định theo công thức [9]:

$$\Phi = \frac{T^{10}}{R_s}$$

trong đó: T là độ truyền quang tại bước sóng 550 nm; R_s là điện trở bề mặt của màng. Theo tiêu chí của Haacke, Φ càng lớn thì chất lượng của màng dẫn điện trong suốt càng cao [9]. Hình 6 thể hiện giá trị hệ số Φ của các màng mỏng đã chế tạo được. Kết quả cho thấy Φ của màng PEDOT:PSS/CNT là thấp nhất trong ba loại vật liệu khảo sát. Nguyên nhân được cho là do mẫu này có độ truyền qua thấp và điện trở bề mặt cao, dẫn đến giá trị Φ nhỏ.



Hình 6. So sánh hệ số phẩm chất của các màng mỏng lai PEDOT:PSS và CNT, Gr, Gr-CNT với hàm lượng khác nhau

Ngược lại, màng PEDOT:PSS/Gr thể hiện sự cải thiện đáng kể về Φ nhờ kết hợp đồng thời độ truyền qua cao và điện trở bề mặt thấp hơn so với mẫu chứa CNT. Đặc biệt, màng mỏng PEDOT:PSS/Gr-CNT với hàm lượng 0,6 % đạt giá trị Φ cao nhất là $18{,}69\times10^{-3}$ Ω^{-1}. Kết quả này cho thấy cấu trúc lai giữa graphene và CNT đã phát huy ưu điểm của từng vật liệu riêng lẻ, tạo nên một lớp màng vừa có độ dẫn điện cao vừa duy trì độ truyền qua tốt.

KẾT LUẬN

Nghiên cứu đã chế tạo thành công màng mỏng dẫn điện trong suốt dựa trên PEDOT:PSS/nano cacbon bằng phương pháp quay phủ ly tâm, thu được lớp màng có bề mặt đồng nhất. Sự kết hợp giữa Gr và CNT tạo hiệu ứng cộng hưởng, giúp cải thiện đáng kể hiệu suất quang - điện so với việc sử dụng từng vật liệu riêng lẻ. Với những đặc tính này, màng PEDOT:PSS/Gr-CNT hoàn toàn có tiềm năng thay thế ITO trong các thiết bị quang điện tử linh hoạt và chi phí thấp. Trong tương lai, việc tối ưu hóa cấu trúc, thành phần và quy trình chế tạo hứa hẹn sẽ tiếp tục nâng cao hiệu suất, mở rộng ứng dụng thực tiễn.

Lời cảm ơn: Công trình được hỗ trợ tài chính bởi Nhiệm vụ Phát triển nhóm nghiên cứu xuất sắc hạng II về "Nghiên cứu chế tạo và ứng dụng vật liệu các bon nanô tích hợp với một số vật liệu liên quan", mã số NCXS02.03/24-25.

Tài liệu tham khảo

1. D.A. Ilatovskii, E.P. Gilshtein, O.E. Glukhova, and A.G. Nasibulin, Adv. Sci., 9, 2201673 (2022).
2. M.S.A. Kamel, M. Oelgemöller, and M.V. Jacob, Renew. Sustain. Energy Rev., 203, 114740 (2024).
3. K. Sun, et al., J. Mater. Sci.: Mater. Electron., 26, 4438 (2015).
4. O. Zaytseva and G. Neumann, Chem. Biol. Technol. Agric., 3, 1 (2016).
5. D. Jariwala, V.K. Sangwan, L.J. Lauhon, T.J. Marks, and M.C. Hersam, Chem. Soc. Rev., 42, 2824 (2013).
6. Z.M. Dang, M.S. Zheng, and J.W. Zha, Small, 12, 1688 (2016).
7. W.J. Daughton and F.L. Givens, J. Electrochem. Soc., 129, 173 (1982).
8. P.G. Raj, V.S. Rani, A. Kanwat, and J. Jang, Mater. Res. Bull., 74, 346 (2016).
9. G. Haacke, J. Appl. Phys., 47, 4086 (1976).

ẢNH HƯỞNG CỦA NHIỆT ĐỘ NUNG ĐẾN TÍNH CHẤT QUANG CỦA VẬT LIỆU $MgAl_2O_4:Eu^{3+}$ CHẾ TẠO BẰNG PHƯƠNG PHÁP SOL - GEL

Hoàng Minh Tuấn[1,2], Trần Quốc Xuân[1], Chu Anh Tuấn[3], Nguyễn Văn Quang[4], Lê Tiến Hà[1], Đàm Quang Học[1], Vũ Thị Kim Liên[5,6,*]

[1]Trường Đại học Khoa học, Đại học Thái Nguyên, Phan Đình Phùng, Thái Nguyên
[2]Phòng Trung học Phổ thông, Sở Giáo dục tỉnh Phú Thọ
[3]Học viện Y - Dược học cổ truyền Việt Nam, Số 2 Trần Phú, Đại Mỗ, Hà Nội
[4]Khoa Hoá học, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội 2, Số 32 Nguyễn Văn Linh, Xuân Hòa, Phú Thọ
[5]Viện Nghiên cứu Lý thuyết & Ứng dụng, Đại học Duy Tân, Số 1 Phùng Chí Kiên, Nghĩa Đô, Hà Nội
[6]Trường Kỹ thuật và Công nghệ, Đại học Duy Tân, Số 254 Nguyễn Văn Linh, Thanh Khê, Đà Nẵng

Email: vutkimlien@duytan.edu.vn

Tóm tắt:

Vật liệu huỳnh quang $MgAl_2O_4$ pha tạp 3 % ion Eu^{3+} được chế tạo bằng phương pháp sol-gel sau đó được ủ nhiệt từ 1000 ^oC đến 1400 ^oC. Vật liệu cho phát xạ mạnh trong vùng ánh sáng đỏ với các đỉnh phát xạ đặc trưng của ion Eu^{3+} khi dịch chuyển từ trạng thái ^5D_o về trạng thái ^7F_j (j = 0-4). Các kỹ thật phân tích XRD, phổ huỳnh quang và kích thích huỳnh quang đã được sử dụng để phân tích ảnh hưởng của nhiệt độ nung thiêu kết đến cấu trúc và tính chất quang của vật liệu. Kết quả phân tích cho thấy, kích thước tinh thể của vật liệu tăng từ 22,74 nm đến 40,40 nm khi nhiệt độ nung thiêu kết tăng lên. Đồng thời cường độ phát xạ của các đỉnh huỳnh quang tăng lên khi nhiệt độ tăng từ 1000 ^oC đến 1300 ^oC và sau đó có xu hướng giảm. Kết quả cho thấy vật liệu có tiềm năng ứng dụng để bổ sung dải phát xạ đỏ làm tăng chất lượng của đèn LED phát xạ ánh sáng trắng.

Từ khóa: Vật liệu $MgAl_2O_4$, ion Eu^{3+}, vật liệu cấu trúc Spinal, vật liệu huỳnh quang phát xạ đỏ.

GIỚI THIỆU

Hiện nay, đèn LED trắng đang được quan tâm sử dụng do chúng có nhiều ưu điểm vượt trội so với đèn truyền thống, như hiệu suất phát quang cao hơn, tuổi thọ dài hơn, tiêu thụ điện thấp hơn và thân thiện với môi trường,… [1-3]. LED trắng thương mại phổ biến hiện nay thường sử dụng kết hợp chip InGaN màu xanh lam và chất phát quang ánh sáng vàng $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ ($YAG:Ce^{3+}$) [4-6]. Tuy nhiên, LED trắng đang có một số vấn đề như nhiệt độ màu tương quan cao (~7750 K), chỉ số hoàn màu thấp (~70-80) hay nguy cơ ánh sáng xanh,… do thiếu phát xạ màu đỏ trong vùng khả kiến [7]. Để khắc phục, phương pháp phổ biến là sử dụng các chất phát quang ba màu (đỏ, lục, lam) được kích thích bởi chip LED cực tím (UV) hoặc gần UV để được ánh sáng trắng. Do đó, nhiều nghiên cứu đang được thực hiện nhằm tạo vật liệu phát quang hiệu suất cao phát sáng ánh sáng đỏ với khả năng hấp thụ tốt vùng UV và gần UV. Trong các vật liệu phát quang họ spinel, $MgAl_2O_4$ có nhiều đặc tính vượt trội, như độ bền cơ, nhiệt cao, ổn định trong cả môi trường axit lẫn bazơ, bền trong môi trường bức xạ sóng điện từ [8- 10], nên nó trở thành vật liệu hấp dẫn cho các thiết bị điện tử tích hợp [11, 12]. Vật liệu $MgAl_2O_4$ pha tạp Eu^{3+} có khả năng phát xạ đỏ mạnh ở bước sóng ~615 nm, do dịch chuyển đặc trưng $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ của ion Eu^{3+} dưới kích thích của tử ngoại gần, đang được quan tâm nghiên cứu cho ứng dụng LED trắng. Trong nghiên cứu này, chúng tôi chế tạo hệ vật liệu $MgAl_2O_4$ pha tạp 3 % ion Eu^{3+} bằng phương pháp sol - gel rồi tiến hành nung thiêu kết ở nhiệt độ từ 1000-1400 ^oC. Ảnh hưởng của nhiệt độ nung đến cấu trúc và tính chất quang của vật liệu được khảo sát, từ đó tìm ra điều kiện tối ưu về nhiệt độ nung để chế tạo vật liệu $MgAl_2O_4$ pha tạp Eu^{3+} cho khả năng phát quang tốt nhất.

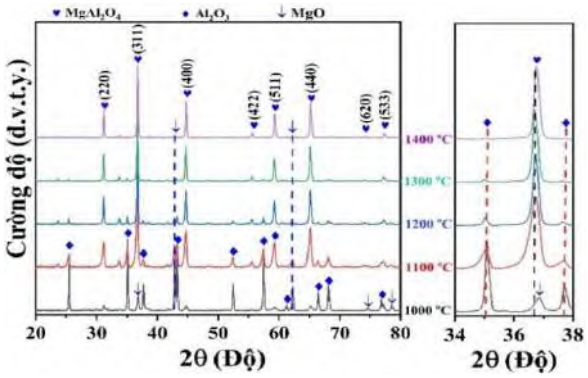
THỰC NGHIỆM

Hệ vật liệu $MgAl_2O_4$ pha tạp 3 % ion Eu^{3+} (MAOE) được chúng tôi tổng hợp bằng phương pháp sol-gel với các tiền chất ban đầu gồm $Al(NO_3)_3.9H_2O$, $Mg(NO_3)_2.6H_2O$, acid citric ($C_6H_8O_7.H_2O$), $EuCl_3$. Tất cả các hoá chất trên đều được dùng hoá chất của Merck với độ sạch trên 99 %. Vật liệu sau khi thu được từ phương pháp sol - gel được chia làm nhiều phần rồi tiến hành nung thiêu kết từ nhiệt độ 1000-1400 ^oC. Các mẫu $MgAl_2O_4$ pha tạp 3 % ion Eu^{3+} được nung ở điều kiện nhiệt độ 1000 ^oC, 1100 ^oC, 1200 ^oC, 1300 ^oC, 1400 ^oC được ký hiệu MAOE10, MAOE11, MAOE12, MAOE13 và MAOE14. Cấu

trúc tinh thể của hệ vật liệu $Mg_2Al_2O_4$ pha tạp 3 % ion Eu^{3+} được chúng tôi khảo sát trên hệ D2 của Bruker với bức xạ CuKα (λ = 1,5406 Å). Phổ huỳnh quang (PL), kích thích huỳnh quang (PLE) của vật liệu được khảo sát trên hệ đo huỳnh quang NanoLog (Horiba, USA) được kích thích bởi đèn Xenon có công suất 450 W.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Hình 1 là giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu MAOE pha tạp 3 % ion Eu^{3+} với nhiệt độ nung thiêu kết từ 1000-1400 ^oC. Kết quả phân tích cho thấy với nhiệt độ nung thiêu kết 1000 ^oC vật liệu tồn tại 3 pha chính gồm Al_2O_3, MgO mà $MgAl_2O_4$ [13]. Hai pha cấu trúc Al_2O_3, MgO là tiền chất ban đầu của quá trình tổng hợp vật liệu. Khi nhiệt độ nung thiêu kết tăng lên tỷ lệ hai pha này giảm rõ rệt, ở 1300 ^oC gần như chỉ tồn tại pha cấu trúc chính $MgAl_2O_4$, cho thấy các ion Eu^{3+} đã được pha tạp thành công trong mạng tinh thể chủ. Từ nhiệt độ 1200 ^oC, mẫu ở các nhiệt độ nung khác nhau đều có cùng cấu trúc tinh thể, ngoại trừ cường độ của các đỉnh XRD là khác nhau chút ít. Vị trí các đỉnh chính của pha cấu trúc spinal $MgAl_2O_4$ ở các vị trí 31,20^o; 36,77^o; 44,68^o; 55,51^o; 59,40^o; 65,25^o; 74,18^o và 77,31^o. Vị trí các góc nhiễu xạ này tương ứng với các mặt phẳng (220), (311), (400), (422), (511), (440), (620) và (533) của cấu trúc spinal, tương ứng với thẻ chuẩn JCPDS No.01-077-0438 [14].



Hình 1. XRD của các mẫu MAOE 3 %Eu với nhiệt độ nung từ 1000 ^oC đến 1400 ^oC

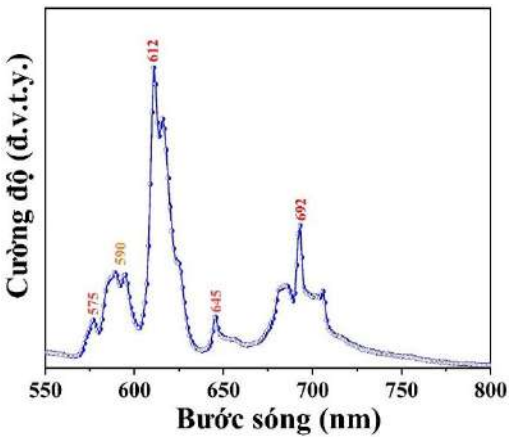
Kích thước của tinh thể $MgAl_2O_4$ được tính theo công thức Scherrer:

$$D = \frac{0,89\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (1)$$

trong đó: λ là bước sóng của nguồn tia X, λ = 1.5406 Å; θ là góc ứng với đỉnh nhiễu xạ và β độ rộng nửa cực đại (FWHM) (tính bằng radian) của các đỉnh nhiễu xạ. Đỉnh nhiễu xạ tia X của mặt phẳng mạng (311) được chuẩn hoá theo hàm Gaus để xác định vị trí góc nhiễu xạ, độ bán rộng tương ứng và thay vào công thức (1) thu được kết quả trong Bảng 1. Có thể thấy kích thước tinh thể của vật liệu có xu hướng tăng lên khi nhiệt độ nung tăng, do quá trình khuếch tán nhiệt giữa các hạt tăng.

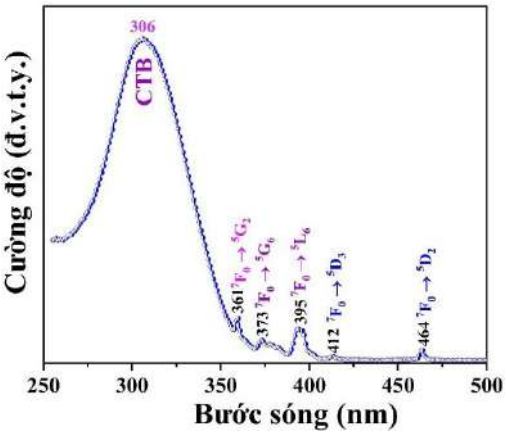
Bảng 1. Sự phụ thuộc kích thước tinh thể của vật liệu $MgAl_2O_4$ vào nhiệt độ nung

Mẫu	MAOE 10	MAOE 11	MAOE 12	MAOE 13	MAOE 14
2θ (độ)	36,7065	36,8317	36,3789	36,7241	36,7727
β (độ)	0,3683	0,3186	0,2242	0,2118	0,2049
D (nm)	22,47	25,98	36,88	39,08	40,40



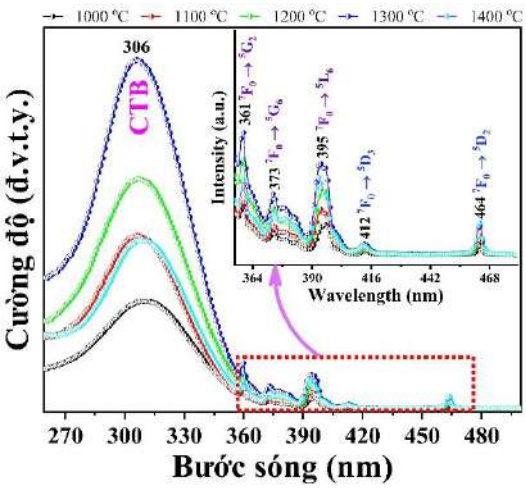
Hình 2. PL của mẫu vật liệu MAOE13 với bước sóng kích thích 395 nm

Phổ PL của mẫu MAOE13 được dưới bước sóng kích thích 395 nm, ở nhiệt độ phòng. Kết quả trên Hình 2 cho thấy vật liệu phát xạ mạnh trong vùng ánh sáng đỏ với các đỉnh phát xạ ở các vị trí 575 nm, 590 nm, 612 nm, 645 nm và 692 nm. Các đỉnh này được quy cho quá trình chuyển mức của ion Eu^{3+} từ trạng thái kích thích $^5D_0$ về trạng thái ^7F_j (j = 0, 1, 2, 3, 4) [11], trong đó đỉnh phát xạ màu đỏ ở vị trí 612 nm có cường độ lớn nhất. Đỉnh phát xạ này là quá trình dịch chuyển ở trạng thái lưỡng cực điện không bị cấm bởi quy tắc lọc lựa của ion Eu^{3+} từ trạng thái $^5D_0$ về trạng thái $^7F_2$.



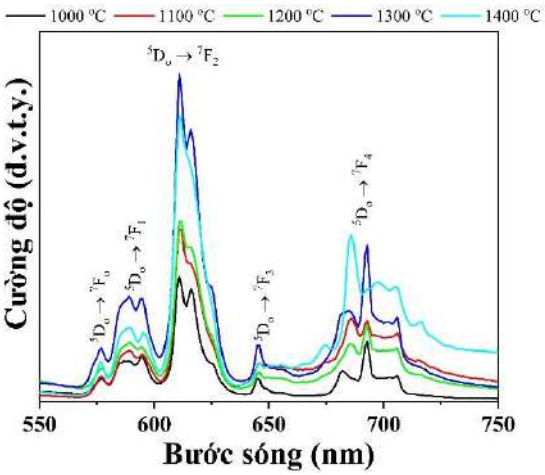
Hình 3. PLE của mẫu vật liệu MAOE13 ứng với bước sóng phát xạ 612 nm

Phổ kích thích huỳnh quang của mẫu MAOE13 được đo ở nhiệt độ phòng ứng với đỉnh phát xạ 612 nm trên Hình 3 cho thấy, vật liệu hấp thụ mạnh trong vùng tử ngoại gần và vùng khả kiến. Một dải hấp thụ rộng vùng UV gần có đỉnh tại 306 nm được cho là dải truyền điện tích (CTB) của mạng nền $MgAl_2O_4$. Các đỉnh PLE còn lại ở các vị trí 361 nm, 373 nm, 395 nm, 412 nm và 464 nm là quá trình dịch chuyển của ion Eu^{3+} từ trạng thái cơ bản $^7F_0$ lên các trạng thái $^5G_2$, $^5G_6$, $^5L_6$, $^5D_3$ và $^5D_2$.



Hình 4. Phổ PLE của các mẫu MAOE có nhiệt độ nung khác nhau, với bước sóng phát xạ 612 nm

Hình 4 trình bày phổ PLE của các mẫu MAOE có nhiệt độ nung khác nhau ứng với bước sóng phát xạ đỏ 612 nm. Phổ của các mẫu MAOE khá giống nhau, ngoại trừ cường độ. Cường độ kích thích phụ thuộc mạnh vào nhiệt độ nung. Khi nhiệt độ nung tăng lên thì cường độ của các đỉnh PLE có xu hướng tăng. Kết quả này được cho là khi nhiệt độ nung tăng lên, chất lượng tinh thể của vật liệu trở nên hoàn thiện hơn và khi nhiệt độ nung tăng thì khả năng khuếch tán của ion Eu^{3+} vào mạng nền và thay thế cho ion Al^{3+} tăng lên, làm tăng mật độ các tâm quang học trong vật liệu, dẫn đến cường độ các đỉnh PLE tăng. Cường độ các đỉnh PLE này đạt giá trị cực đại ở mẫu nung ở 1300 ^oC và có xu hướng giảm khi nhiệt độ nung thiêu kết tăng hơn. Như vậy, trong nghiên cứu của chúng tôi, nhiệt độ nung thiêu kết để vật liệu có chất lượng tinh thể tốt nhất là ở 1300 ^oC. Kết quả thu được này tương đồng với quá trình phân tích tinh thể của vật liệu. Khi nhiệt độ nung thiêu kết cao hơn, như ở 1400 ^oC, cường độ các đỉnh kích thích huỳnh quang có xu hướng giảm. Điều này có thể là do ở nhiệt độ cao hơn này, các ion Eu^{3+} bị đẩy khỏi nút mạng và kết tụ với nhau làm cho mật độ tâm phát xạ giảm. Có thể thấy các đỉnh kích thích tương ứng với các chuyển mức năng lượng của ion Eu^{3+} phù hợp tốt với đặc tính phát xạ của chip LED gần UV, cho thấy các mẫu chế tạo có thể được kích thích hiệu quả bởi nguồn sáng gần UV.



Hình 5. Phổ PL của các mẫu MAOE có nhiệt độ nung khác nhau, với bước sóng kích thích 395 nm

Phổ PL của các mẫu MAOE có nhiệt độ nung khác nhau mô tả ở Hình 5 cho thấy vật liệu phát xạ mạnh trong vùng ánh sáng đỏ - cam khi kích thích ở 395 nm (là bước sóng phù hợp cho các ứng dụng chế tạo LED với chip LED nUV-LED 395 nm). Các đỉnh phát xạ PL là các phát xạ đặc trưng của ion Eu^{3+} khi dịch chuyển từ trạng thái kích thích $^5D_0$ về trạng thái ^7F_j trong mạng nền của vật liệu $MgAl_2O_4$. Ở tất cả các mẫu, đỉnh phát xạ mạnh nhất nằm ở 612 nm, tương ứng với phát xạ ánh sáng đỏ. Đây là phát xạ mong muốn đối với các mẫu chế tạo. Khi nhiệt độ nung tăng lên thì cường độ PL ứng với các đỉnh đều tăng. Kết quả

này được cho là khi nhiệt độ nung tăng lên thì chất lượng tinh thể của pha cấu trúc $MgAl_2O_4$ được cải thiện đồng thời số ion Eu^{3+} khuếch tán vào mạng nền $MgAl_2O_4$ để thay thế cho ion Al^{3+} tăng lên làm cho mật độ các tâm phát xạ tăng, dẫn đến cường độ PL tăng lên Khi nhiệt độ nung cao hơn 1300 ^oC thì cường độ PL có xu hướng giảm, đồng thời phát xạ ở vùng 692 nm có sự thay đổi. Điều đó cho thấy khi nung ở nhiệt độ quá cao, cấu trúc tinh thể cũng như trường tinh thể xung quanh ion Eu^{3+} đã bị thay đổi. Để xét sự thay đổi này chúng tôi tiến hành khảo sát tỷ lệ giữa cường độ phát xạ đỉnh màu đỏ ở vị trí 612 nm chịu tác động lớn của trường tinh thể và cường độ phát xạ của đỉnh màucam 590 nm ít bị ảnh hưởng bởi trường tinh thể (R/O). Kết quả cho thấy, tương ứng với các mẫu MAOE10, MAOE11, MAOE12, MAOE13 và MAOE14, tỷ số R/O là: 3,43; 3,05; 3,08; 3,09 và 3,84. Như vậy, mẫu MAOE10 và MAOE14 có tỷ số R/O lớn, nghĩa là tính bất đối xứng trong hai mẫu này lớn. Điều này cho thấy trong vật liệu có thể đồng tồn tại nhiều pha cấu trúc khác nhau. Kết quả phân tích quang này là phù hợp với kết quả phân tích cấu trúc của vật liệu ở qua phổ XRD.

KẾT LUẬN

Chúng tôi đã chế tạo thành công vật liệu $MgAl_2O_4$ pha tạp 3% ion Eu^{3+} bằng phương pháp sol - gel. Các mẫu được nung thiêu kết ở các nhiệt độ từ 1000 đến 1400 ^oC. Kết quả cho thấy kích thước tinh thể của vật liệu $MgAl_2O_4$ tăng dần từ 22,48 đến 40,40 nm khi nhiệt độ nung tăng. Ngoại trừ mẫu nung ở 1000 ^0C, phổ XRD của các mẫu còn lại không phát hiện thấy các đỉnh nhiễu xạ từ vật liệu nguồn hoặc tạp chất, cho thấy các ion Eu^{3+} đã được pha tạp thành công trong mạng tinh thể chủ. Quá trình tăng nhiệt độ nung thiêu kết cùng làm tăng cường độ phát xạ của vật liệu trong vùng ánh sáng đỏ khi kích thích ở bước sóng 395 nm. Vật liệu cho phát xạ tốt nhất ở điều kiện nung thiêu kết 1300 ^oC. Mẫu phát xạ mạnh trong vùng ánh sáng đỏ. Các đỉnh kích thích tương ứng với các chuyển mức năng lượng của ion Eu^{3+} phù hợp tốt với đặc tính phát xạ của chip LED gần UV, cho thấy các mẫu chế tạo được có thể được kích thích hiệu quả bởi nguồn sáng gần UV.

Tài liệu tham khảo

1. H.A. Höppe, Angewandte Chemie international Edition, vol. 48, no. 20, pp. 3572-3582 (2009).
2. R.-J. Xie, N. Hirosaki, K. Sakuma, Y. Yamamoto, and M. Mitomo, Applied Physics Letters, vol. 84, no. 26, pp. 5404-5406 (2004).
3. Q. Dai, M. E. Foley, C. J. Breshike, A. Lita, and G. F. Strouse, Journal of the American Chemical Society, vol. 133, no. 39, pp. 15475-15486 (2011).
4. B. Shao, J. Huo, H. You, Adv. Opt. Mater., 7, 1900319, (2019).
5. G.B. Nair, H.C. Swart, S.J. Dhoble, Prog. Mater Sci., 109, 100622 (2020).
6. X. Ren, X. Zhang, N. Liu, L. Wen, L. Ding, Z. Ma, J. Su, L. Li, J. Han, Y. Gao, Adv. Funct. Mater., 25, 2182-2188 (2015).
7. S B Pandey, A J Nadgawda, C S Khade**,** Metallurgical and Materials Engineering, Vol 30(4), p. 1-10 (2024).
8. X. Jia, G. Xiao, D. Ding, J. Luo, X. Chong, Y. Feng, X. Hou, Ceram. Int. 51, 3264-3275 (2025).
9. D. Valiev, V. Shekhovtsov, S. Sharafeev, S. Stepanov, Ceram. Int. (2025). Available online 8 July 2025
10. S.M. Rafiaei, F. Duman, J. Mater. Eng. Perform. 34, 8359-8366 (2025).
11. Ganesh, I., International materials Reivews, 52 (2), 63 - 12 (2016).
12. W. Ben Ameur, B. Chouchene, R. Schneider, A. Hajjaji, M. Zouaoui, Solid State Commun. 404 (2025).
13. A.T. Tran, V.T. Tran, N.T.M. Nguyet, A.T.Q. Luong, T. Van Le, N.H.H. Phuc, ACS Omega 8, 36253-36260 (2023).
14. K. Xu, G. He, G. Liu, Z. Han, and J. Lia, ECS Journal of Solid State Science and Technology, vol. 2, no. 11, pp. R230-R232 (2013).

NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT QUANG, NHIỆT PHÁT QUANG VÀ ĐẶC TRƯNG ĐO LIỀU CỦA THỦY TINH KALI-LITHI-ALUMINOBORAT ĐỒNG PHA TẠP CÁC ION Ce^{3+}, Dy^{3}+

Trần Ngọc[1,2,*], Phan Văn Độ[3]

[1]Viện Nghiên cứu và phát triển công nghệ cao, Đại học Duy Tân, Đà Nẵng
[2]Khoa Môi trường và Khoa học tự nhiên, Đại học Duy Tân, Đà Nẵng
[3]Trường Đại học Thủy lợi, Số 175 Tây sơn, Kim Liên, Hà Nội

*Email: daotaoqb@gmail.com

Tóm tắt:

Gốm-thủy tinh Kali-Lithi-Aluminoborat có thành phần hóa học (30-x)K_2O.xLi_2O.63B_2O_3.5Al_2O_3.1Ce_2O_3.1Dy_2O_3 (KLAB:Ce^{3+},Dy^{3+}) được chế tạo thành công bằng phương pháp nung nóng chảy và nung ủ lại ở nhiệt độ kết tinh T_c. Việc đồng pha tạp ion Ce^{3+} và Dy^{3+} ở nồng độ thấp có ảnh hưởng đến độ rộng vùng cấm quang E_{opt} và năng lượng Urbach ΔE của ma trận thủy tinh borat. Các tính chất quang của gốm thủy tinh PLAB đã được thảo luận thông qua phổ kích thích và phổ huỳnh quang. Cường độ phát xạ và tọa độ màu (CIE) của thủy tinh đồng pha tạp Ce^{3+} và Dy^{3+} có thể được điều chỉnh bằng cách thay đổi tỷ lệ nồng độ Li_2O/K_2O. Sự thay đổi các tính chất vật lý của thủy tinh phụ thuộc vào tỷ lệ khối lượng của kim loại kiềm trong vật liệu đã được thảo luận thông qua phổ hấp thụ, huỳnh quang và phổ nhiệt phát quang. Việc gốm hóa thủy đã cải thiện hiệu suất đo liều của vật liệu. Kết quả cho thấy triển vọng ứng dụng vật liệu đo liều bức xạ ion hóa.

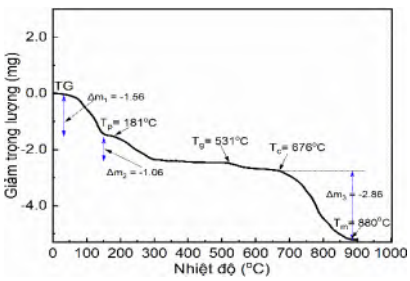
Từ khóa: Thủy tinh, aluminoborate, cấu trúc mạng tinh thể, tính chất quang, nhiệt phát quang.

GIỚI THIỆU

Đã từ lâu, thuỷ tinh borat pha tạp đất hiếm đã được ứng dụng nhiều trong các lĩnh vực quang học và quang tử [1-3]. Gần đây, thủy tinh borat chứa kiềm, kiềm thổ pha tạp đất hiếm (RE) hoặc kim loại chuyển tiếp (MT) đã được ứng dụng trong lĩnh vực đo liều bức xạ (liều kế-TLD) như $Li_2B_4O_7$:Cu; MgB_4O_7:Dy; MSO_4-B_2O_3,…[1, 4, 5]. Trong bài báo này, chúng tôi giới thiệu kết quả nghiên cứu chế tạo và các tính chất quang của thủy tinh, gốm-thủy tinh kali-lithi-aluminoborate pha tạp các ion Ce^{3+} và Dy^{3+} (KLAB:Ce^{3+},Dy^{3+}). Với định hướng ứng dụng vật liệu cho đo liều bức xạ ion hoá (TLD).

THỰC NGHIỆM

Phân tích nhiệt vi sai (DTGA)



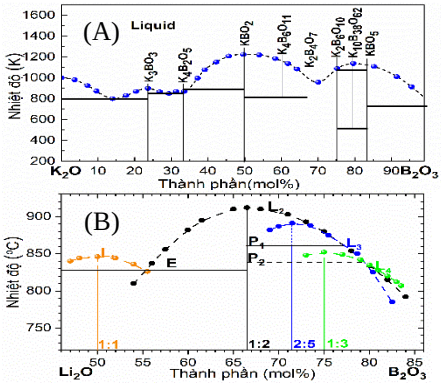
Hình 1: Biểu đồ phân tích nhiệt trọng lượng vi sai của thủy tinh KLAB:Ce^{3+},Dy^{3+}

Hình 1 trình bày giãn đồ phân tích nhiệt vi sai (DTGA) của hệ thủy tinh KLAB:Ce^{3+},Dy^{3+}.

Kết quả cho thấy: quá trình chuyển pha thủy tinh bắt đầu ở T_g = 531 °C, nhiệt độ kết tinh là T_c = 676 °C và kết thúc ở T_m = 880 °C [4, 5].

Giản đồ pha hệ K_2O-B_2O_3 và Li_2O-B_2O_3

Giản đồ pha của hệ vật liệu K_2O-B_2O_3 (A) và Li_2O-B_2O_3 (B) trong Hình 2.



Hình 2: Giãn đồ pha của hệ K_2O-B_2O_3 (A) và Li_2O-B_2O_3 (B) [[1,20]

Với hỗn hợp K_2O-B_2O_3 (A), quá trình thủy tinh hóa xảy ở nhiệt độ cao hơn 820°C. Khi đó hệ sẽ chuyển thành pha kali pentaborat $K_4B_2O_5$ ($2K_2O$-$5B_2O_3$). Từ giãn đồ pha của hỗn hợp Li_2O-B_2O_3 (B), quá trình

thủy tinh hóa xảy ra ở nhiệt độ trên 834 °C và pha $2Li_2O$-$5B_2O_3$ hình thành khi nhiệt độ nung trên 856 °C [6,7]

Chế tạo thủy tinh, gốm-thủy tinh KLAB

Thành phần mẫu dự kiến $xLi_2O.(30-x)K_2O.63B_2O_3.5Al_2O_3.1Ce_2O_3.1Dy_2O_3$ (x = 5, 10, 15, 20 và 25 %mol), hỗn hợp được trộn đều và nung ở 900 °C trong 2 giờ, làm nguội nhanh 10-12°C/giây. Sản phẩm sau đó được ủ lại ở 400 °C trong 2 giờ để cho ra các khối thủy tinh hai thành phần $K_2B_5O_8$-$Li_2B_5O_8$. Để tạo ra gốm-thuỷ tinh, thủy tinh tiền chất nung ủ ở nhiệt độ kết tinh 680 °C trong 4 giờ. Thành phần, ký hiệu hệ mẫu chế tạo được trình bày trong Bảng 1.

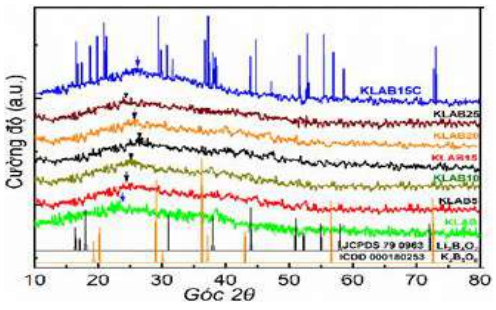
Bảng 1: Thành phần, ký hiệu, chiết suất và khối lượng riêng của hệ thống mẫu chế tạo

Ký hiệu mẫu	*n*	*ρ*(g/cm)
KLAB	1,59	4,05
KLAB5	1,63	4,15
KLAB10	1,63	4,18
KLAB15	1,64	4,19
KLAB20	1,64	4,18
KLAB25	1,66	4,20
KLAB15C (Gốm-TT)	1,68	4,21

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Giãn đồ nhiễu xạ tia X (XRD)

Hình 3 trình bày giãn đồ XRD của các mẫu thuỷ tinh KLABx và KLAB15C. Trên các đường cong phổ đều xuất hiện một dải nhiễu xạ rộng trong khoảng 15°-40° (cực đại ở 22,8°-26,7°), thể hiện cấu trúc vô định hình đặc trưng thủy tinh.

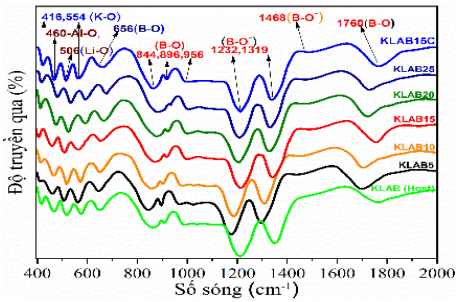


Hình 3: Giãn đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu thủy tinh KLABx và gốm thủy tinh KLAB15C

Đối với mẫu KLAB15C xuất hiện thêm nhiều dải sắc nét có cường độ mạnh, đặc trưng cho sự tồn tại của các vi tinh thể trong ma trận thủy tinh, vật liệu trở thành cấu trúc gốm-thủy tinh [4, 5].

Phổ hồng ngoại Fourier (FTIR)

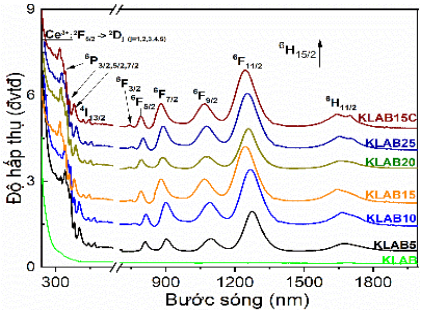
Hình 4 trình bày phổ FTIR của các mẫu KLABx và KLAB15C. Trên các đường cong phổ xuất hiện các đỉnh ở 416 cm^{-1}, 460 cm^{-1}, 506 cm^{-1}, 554 cm^{-1} (400-600 cm^{-1}), liên quan đến liên kết M-O (M = Li, K) và liên kết Al-O [8, 9]. Các đỉnh ở 656 cm^{-1}, 844 cm^{-1}, 896 cm^{-1} và 956 cm^{-1} (600-1000 cm^{-1}), liên quan đến sự uốn cong của liên kết B-O-B trong đơn vị BO_3. Các đỉnh ở 1232 cm^{-1}, 1319 cm^{-1} (1000-1300 cm^{-1}) liên quan đến sự kéo dài của liên kết B-O trong đơn vị BO_4 và các đỉnh ở 1468 cm^{-1}, 1760 cm^{-1} là dao động kéo dài không đối xứng của liên kết B-O của các đơn vị orthoborat BO^{-1} [10, 11]. Các đỉnh phổ dịch chuyển nhẹ về phía số sóng cao khi nồng độ Li_2O tăng và đạt đến cực đại khi tỷ lệ $Li_2O/K_2O \approx 1$, cho thấy ở tỷ lệ này, sự thay đổi trong cấu trúc M-O là lớn nhất [11].



Hình 4: Phổ FTIR của các mẫu thủy tinh KLABx và mẫu gốm thủy tinh (KLAB15C)

Phổ hấp thụ UV-ViS-NIR

Hình 5 trình bày phổ hấp thụ của các mẫu KLABx và KLAB15C trong vùng UV-VIS-NIR. Phổ là sự kết hợp hấp thụ của ion Ce^{3+} và ion Dy^{3+}. Dải hấp thụ mạnh (trong vùng UV), gồm năm dải con ở 273 nm, 293 nm, 317 nm, 342 nm và 365 nm, tương ứng với sự chuyển dịch từ $4f1(^2F_{5/2})$ lên các trạng thái $5d1(2Dj_{(j = 1, 2, 3, 4, 5)})$ của ion Ce^{3+}.



Hình 5. Phổ hấp thụ của mẫu KLAB (nền), các mẫu KLABx và mẫu KLAB15C

Trong vùng UV-Vis-NIR xuất hiện 12 dải ở 324 nm, 343 nm, 358 nm, 380 nm, 427 nm, 455 nm, 744 nm, 793 nm, 879 nm, 1070 nm, 1248 nm và 1660 nm.

Các dải này tương ứng với sự dịch chuyển từ trạng thái cơ bản ($^6H_{15/2}$) lên các trạng thái kích thích $^6P_{3/2}$, $^6P_{7/2}$, $^6P_{5/2}$, $^4I_{13/2}$, $^4G_{11/2}$, $^4I_{15/2}$ (UV-Vis) và $^6F_{3/2}$, $^6F_{5/2}$, $^6F_{7/2}$, $^6F_{9/2}$, $^6F_{11/2}$ và $^6H_{11/2}$ (NIR) của ion Dy^{3+}. Khi nồng độ Li_2O tăng độ rộng vùng cấm quang (E_{opt}) tăng và năng lượng Urbach (ΔE) giảm. Tuy nhiên, sự thay đổi này không tuyến tính, điểm kỳ dị xảy ra khi x = 15 ($Li_2O/K_2O \approx 1$), tại đó E_{opt} = 3,35 eV (lớn nhất) và ΔE = 0,302 eV (nhỏ nhất). Các tham số cường độ Ω_λ được xác định bằng lý thuyết JO trong Bảng 2 cho thấy: giá trị Ω_2 giảm khi nồng độ Li_2O tăng và đạt cực tiểu khi x = 15 (thấp nhất ở mẫu KLAN15C). Điều này cho thấy sự bất đối xứng của trường phối tử trong thủy tinh lớn nhất khi tỷ lệ $Li_2O/K_2O \approx 1$, và đạt cực đại khi thủy tinh được ủ ở nhiệt độ kết tinh [12, 13].

Bảng 2: Giá trị các thông số Ω_λ của ion Dy^{3+} trong thủy tinh KLABx và KLAN15C

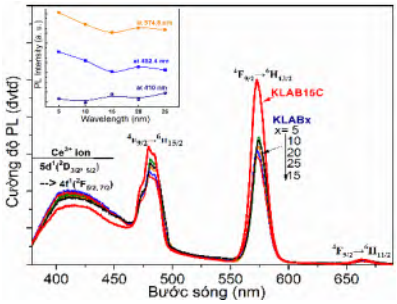
Mẫu	Ω_2 (10^{-20} cm^2)	Ω_4 (10^{-20} cm^2)	Ω_6 (10^{-20} cm^2)	Ω_4/Ω_6
KLAB15C	13,75	3,24	5,12	0,63
KLAB5	14,54	3,78	5,35	0,71
KLAB10	14,88	3,45	5,33	0,65
KLAB15	14,13	3,32	5,30	0,63
KLAB20	14,41	3,34	5,31	0,63
KLAB25	14,26	3,37	5,32	0,64

Các tham số Ω_4 và Ω_6 giảm khi nồng độ Li_2O tăng cho thấy độ cứng của môi trường xung quanh các ion RE^{3+} tăng. Các giá trị của các tham số Ω_4 và Ω_6 trong mẫu KLAB15C nhỏ nhất, chứng tỏ khoảng cách trung bình RE-O ngắn nhất, độ cứng là cao nhất [10, 11].

Phổ huỳnh quang

Hình 6 trình bày phổ huỳnh quang của các mẫu thủy tinh KLABx và KLAB15C khi được kích thích bởi ánh sáng 350 nm. Một dải rộng bất đối xứng tại 410 nm là sự chồng chập của hai dải ở 400 nm và 433 nm là phát xạ đặc trưng của ion Ce^{3+} ($5d1(^2D_{3/2,5/2}) \rightarrow 4f1(^2F_{5/2,7/2})$). Ba dải ở 482,4 nm, 574,6 nm và 667 nm là phát xạ đặc trưng của ion Dy^{3+} ($^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{11/2,13/2,15/2}$).

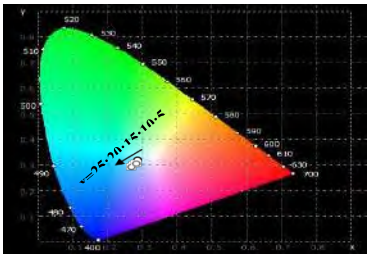
Tỷ số cường độ $R = I_{(4F9/2 \rightarrow 6H13/2)}/I_{(4F9/2 \rightarrow 6H15/2)}$ của mẫu KLABx và mẫu KLAB15C lần lượt là 1,243 và 1,64 là khá cao, cho thấy đối xứng tinh thể và mức độ cộng hóa trị cao giữa ion Dy^{3+} và ion O^2.



Hình 6: Phổ huỳnh quang của mẫu KLAB (nền), các mẫu KLABx và mẫu KLAB15C (λ_{ex} = 350 nm)

Tọa độ màu (CIE) và nhiệt độ màu tương quan (CCT)

Vị trí của tọa độ màu được thể hiện trong Hình 7 đối với các mẫu KLABx. Sử dụng phương trình của McCamy [8] để xác định giá trị CCT. Các trị CIE và CCT trình bày trong Bảng 3.



Hình 7: Tọa độ CIE của các mẫu KLABx pha tạp với 1 mol% Ce^{3+} và Dy^{3+}

Bảng 3. Tọa độ màu, nhiệt độ màu tương quan của các mẫu KLABx.

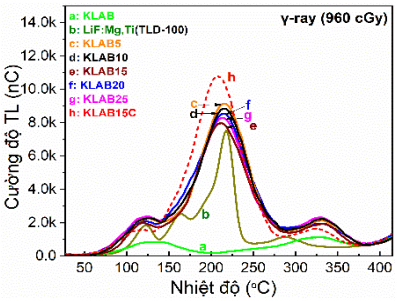
Mẫu	CIE (x,y)	CCT(K)
KLAB5	0,2463; 0,224	3159
KLAB10	0,2472; 0,2243	3172
KLAB15	0,2433; 0,2185	3103
KLAB20	0,2448; 0,2189	3207
KLAB25	0,2525; 0,2331	3251

Có thể thấy tọa độ màu đang tiến dần về phía vùng ánh sáng xanh lam khi nồng độ Li_2O tăng. Các giá trị CCT xác định được trong khoảng từ 3159 đến 3251 K, chứng tỏ các mẫu đều phát ánh sáng trắng trung tính khi bị kích thích bằng ánh sáng 350 nm [8, 9, 13].

Tính chất nhiệt phát quang

Đường cong TL của các mẫu thủy tinh KLABx, mẫu gồm thủy tinh KLAB15C và mẫu thương mại LiF:Mg,Ti (TLD-100) trình bày Hình 8. Cấu trúc các đường cong c, d, e, f, g khá giống nhau. Ngoài

hai dải phát xạ yếu ở 120 °C và 330 °C (đường cong (a)), còn xuất hiện một dải phát xạ mạnh ở 220 °C. So sánh cường độ của dải phát xạ chính ở 220 °C của các mẫu KLABx với dải ở 217 °C của liều kế TLD-100, ta thấy cường độ tín hiệu từ các mẫu KLABx lớn hơn khoảng 1,15-1,18 lần. Đối với mẫu KLAB15C (đường cong h), cường độ của dải phát xạ chính mạnh hơn khoảng 1,45 lần so với TLD-100 [12, 13].



Hình 8: Đường cong TL của các mẫu KLAB không pha tạp (a); mẫu TLD-100 (b) và các mẫu KLABx (c, d, e, f, g) và mẫu KLAB15C (h). β = 5 °C.s^{-1}

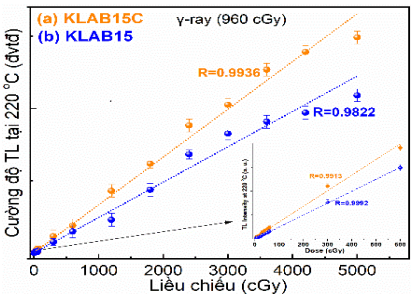
Sử dụng phương pháp vùng tăng ban đầu [14, 15], các thông số động học đã được xác định và liệt kê trong Bảng 4.

Bảng 4: Các thông số động học năng lượng E_T, thời gian sống τ và hệ số tần số s cho các bẫy điện tử trong gốm thủy tinh KLAB15C

T_{max}	E (eV)	τ (tại 300 K)	s (Hz)
120	0,88 - 0,93	61,7 h	$8,3\times10^{13}$
155	0,99 – 1,04	392,5 h	$4,8\times10^{12}$
220	1,17 - 1,21	$5,1\times10^{3}$y	$3,7\times10^{9}$
270	1,23 – 1,28	$1,2\times10^{4}$y	$4,3\times10^{9}$
330	1,54 – 1,59	$3,2\times10^{6}$y	$6,1\times10^{10}$

Đặc trưng đo liều của gốm-thủy tinh

Khả năng đáp ứng TL theo liều chiếu xạ γ của mẫu KLAB15 và KLAB15C trình bày ở Hình 9.



Hình 9: Đáp ứng cường độ TL theo liều chiếu xạ γ của các mẫu KLAB15 và KLAB15C trong khoảng từ 5-5000 cGy

Kết quả cho thấy: ngưỡng phát hiện liều γ là 50 mGy, đáp ứng tuyến tính tốt (R = 0,9936) trong khoảng liều từ 5-4500 cGy (với mẫu KLAB15C) và 5-4000 cGy với mẫu KLABx (R = 0,9822). Đây là khoảng tuyến tính thường được sử dụng trong đo liều cá nhân, đo liều trong xạ trị hoặc trong chiếu xạ thực phẩm [14, 15].

KẾT LUẬN

Thủy tinh KLAB pha tạp các ion Ce^{3+} và Dy^{3+} đã được chế tạo thành công bằng phương pháp nung nóng chảy ở 900 °C. Gốm thủy tinh được tạo ra bằng cách xử lý mẫu thủy tinh tiền chất ở nhiệt độ kết tinh T_c = 676 °C trong 4 giờ. Cấu trúc thủy tinh được phân tích bằng phổ nhiễu xạ tia X, phổ FTIR và phổ hấp thụ kết hợp với các tính toán bằng lý thuyết JO. Tọa độ màu, nhiệt độ màu của thủy tinh có thể được điều chỉnh bằng cách thay đổi tỷ lệ nồng độ Li_2O/K_2O. Việc gốm hóa thủy tinh đã cải thiện hiệu suất đo liều của vật liệu. Kết quả cho thấy triển vọng ứng dụng vật liệu trong đo liều cá nhân, xạ trị, chiếu xạ thực phẩm.

Tài liệu tham khảo

1. T. Ngoc, et al., Opt. Mater., 157, 116100 (2024).
2. S. A. Saleema, et al., J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf., 15, 78–84 (2011).
3. D. K. Sardar, et al., J. Lumin., 106, 195–203 (2004).
4. T. Ngoc, et al., Opt. Mater., 158, 116443 (2025).
5. T. Ngoc, et al., Opt. Mater., 149, 115088 (2024).
6. M. A. Borer, et al., J. Cryst. Growth (2009).
7. K. Gschneidner, et al., Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, 44 (2001).
8. C. S. McCamy, Color Res. Appl., 17, 2, 12590–1804 (1992).
9. W. T. Carnall, et al., J. Chem. Phys., 49, 10, 4424–4442 (1968).
10. B. R. Judd, Phys. Rev., 127, 750–61 (1962).
11. K. Swapna, et al., Spectrochim. Acta – Part A Mol., 125, 53–60 (2014).
12. B. M. Walsh, Adv. Spectrosc., 403–433 (2006).
13. A. Górny, et al., Materials, 13 (2020).
14. M. Dousti, et al., Opt. Mater., 69, 372–377 (2017).
15. R. Rajaramakri, et al., Phys. Chem., 171 (2020).

MỘT SỐ KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU ĐẶC TRƯNG QUANG HỌC VẬT LIỆU GỐM MgF_2 PHA TẠP VÀ KHÔNG PHA TẠP Eu^{3+}

Nguyễn Trọng Thành*, Đỗ Thị Anh Thư, Vũ Thị Thái Hà, Nguyễn Thị Tú Oanh, Giang Hồng Thái, Đoàn Tuấn Anh, Đinh Mạnh Tiến

Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, Số 18 Hoàng Quốc Việt, Nghĩa Đô, Hà nội

*Email: thanhnt@ims.vast.ac.vn

Tóm tắt

Vật liệu MgF_2 pha tạp và không pha tạp Eu^{3+} được chế tạo thành công vật bằng phương pháp hóa ướt. Sử dụng phương pháp thiêu kết xung plasma (SPS) nhiệt độ cao, áp lực cao đã chế tạo thành công các mẫu gốm từ nguyên liệu bột MgF_2. Các mẫu gốm MgF_2 không pha tạp thu được có màu trắng mờ và tỉ trọng tương đối đạt cỡ 99,68 %. Kết quả độ truyền qua quang học của mẫu gốm không pha tạp trong dải phổ hồng ngoại từ 2.0 đến 7.0 µm có T(%) > 50% cho thấy khả năng ứng dụng tốt trong chế tạo linh kiện quang học vùng hồng ngoại. Tính chất quang của vật liệu MgF_2 pha tạp Eu^{3+} đã được nghiên cứu. Phổ phát xạ đặc trưng của tâm ion Eu^{3+} và các tâm khuyết tật mạng nền, các dải phát xạ có thời gian sống dài. Đặc trưng nhiệt phát quang của vật liệu cho thấy độ nhạy TL cao và độ đáp ứng liều tuyến tính đến 12 Gy của bức xạ Beta.

Từ khóa: MgF_2, gốm hồng ngoại, SPS, luminescence Eu^{3+}, thermoluminescence

GIỚI THIỆU

Hiện nay, gốm quang học vùng hồng ngoại được ứng dụng nhiều trong chế tạo linh kiện quang học sử dụng trong một số thiết bị có cửa sổ hồng ngoại, camera ảnh nhiệt, nhiệt kế hồng ngoại [1]… Gốm trong suốt vùng hồng ngoại là đối tượng được nhiều nước quan tâm nghiên cứu, đặc biệt là các nước phát triển về công nghiệp quốc phòng như Nga đã phát triển thương mại các loại gốm hồng ngoại thương mại điển hình như KO-2, KO-3, KO-4, KO12 (MgF_2) và Mỹ có Itran1 (MgF_2), Itran2 (ZnS), Itran3 (CaF_2), Itran4 (ZnSe), Itran5 (MgO) và Itran6 (CdTe). Tuy nhiên, việc tiếp cận các sản phẩm thương mại này và thậm chí đối với nguồn nguyên liệu có độ sạch cao cũng gặp nhiều khó khăn. Gốm MgF_2 hoạt động tối ưu trong dải bức xạ hồng ngoại trung từ 0,8 µm đến 7 µm [2-4], thường được chế tạo bằng 2 phương pháp là nuôi tinh thể hoặc ép nóng bột đa tinh thể. Sản phẩm làm từ phương pháp nuôi đơn tinh thể có chất lượng khá hoàn hảo nhưng công nghệ phức tạp và chi phí quá lớn. Do vậy hiện nay gốm MgF_2 được sử dụng trong thực tế thường là loại đa tinh thể được chế tạo bằng công nghệ ép nóng chân không sử dụng nguyên liệu dạng bột, trong đó kể đến ép nóng đẳng tĩnh và thiêu kết xung plasma (SPS) [5-8]. Gốm sau thiêu kết cần có cấu trúc tinh thể tốt, đơn pha, độ sạch cao, cấu trúc hình thái hạt có kích thước nano met phù hợp, độ xít chặt cao [7]. Trong báo cáo này, chúng tôi trình bày một số kết quả nghiên cứu tổng hợp bột MgF_2 pha tạp và không pha tạp Eu có kích thước nanomet, độ sạch hóa học cao và chế tạo gốm MgF_2 bằng phương pháp SPS. Kết quả nghiên cứu cấu trúc và tính chất quang của vật liệu và gốm được chế tạo với mục tiêu phát triển công nghệ chế tạo gốm hồng ngoại và định hướng ứng dụng làm linh kiện quang học vùng hồng ngoại và lĩnh vực đo liều nhiệt phát quang [9-12].

THỰC NGHIỆM

Chế tạo bột MgF_2: Phương trình phản ứng trong tổng hợp vật liệu MgF_2 được biểu diễn như sau:

$$MgCl_2 + NH_4F = NH_4Cl + MgF_2\downarrow$$

Trước tiên các muối $MgCl_2$ và NH_4F được hòa tan trong EtOH tạo các dung dịch tiền chất. Phản ứng tạo MgF_2 được thực hiện như sau: dung dịch $MgCl_2$ được khuấy và được bơm đồng thời dung dịch NH_4F với lưu lượng khoảng 1 ml/phút, nhiệt độ của phản ứng được duy trì khoảng 50 ^oC. Duy trì khuấy và gia nhiệt trong thời gian 30 phút thì phản ứng được xem như kết thúc. Sự kết tủa MgF_2 xảy ra liên tục và có dạng huyền phù. Sản phẩm kết tủa thu được có dạng bột màu trắng và được đóng gói bảo quản trong chân không ở 50 ^oC, độ ẩm khoảng 50 – 60 %. Trường hợp mẫu pha tạp Eu, chuẩn bị thêm dung dịch tiền chất của muối $EuCl_3.9H_2O$ và trộn cùng dung dịch MgCl2 theo tỉ lệ xác định trước.

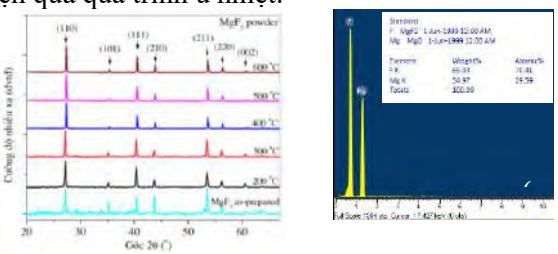
Chế tạo mẫu gốm MgF_2: Sử dụng nguyên liệu bột MgF_2 được chế tạo, có kích thước hạt 40 – 80 nm, độ

sạch N~99,95 %. Sử dụng khuôn ép graphit *Ø20 mm*. Qui trình SPS chế tạo gốm MgF_2 được sử dụng gồm 2 giai đoạn: Giai đoạn I, mẫu được đốt nóng đến nhiệt độ 500 ^oC, tốc độ nâng nhiệt 50 ^oC/phút, áp lực P = 50 MPa (15.7 kN/ *Ø20 mm*), thời gian 10 phút. Giai đoạn II, nâng nhiệt độ đến 780 ^oC, tốc độ nâng nhiệt 100 ^oC/phút, áp lực 80 Mpa, thời gian 20 phút. Kết thúc quá trình thiêu kết, mẫu gốm được cắt, mài, đánh bóng đáp ứng các phép đo phân tích.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Cấu trúc tinh thể vật liệu bột

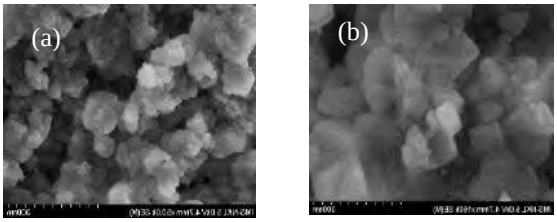
Hình 1(a) trình bày giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) của các mẫu bột MgF_2 được tổng hợp và được ủ nhiệt tại nhiệt độ khác nhau từ 200 đến 600 ^oC trong 1 giờ trong môi trường chân không với mục đích tăng cường chất lượng kết tinh và Hình 1(b) trình bày phổ EDX của mẫu bột MgF_2 sau khi được làm sạch bằng rung siêu âm và quay ly tâm 5 lần. Nhìn chung kết quả đo giản đồ XRD của các mẫu đều xuất hiện bộ vạch nhiễu xạ đặc trưng của tinh thể MgF_2 với cấu trúc tetragonal khớp với thẻ chuẩn PDF 00-041-1443, MgF_2 Sellaite, Syn. Khi tăng nhiệt độ ủ, cường độ vạch nhiễu xạ tăng và độ rộng vạch có xu hướng giảm. Điều này cho thấy chất lượng kết tinh và cấu trúc tinh thể MgF_2 được cải thiện qua quá trình ủ nhiệt.



(a) (b)

Hình 1: (a) Giản đồ nhiễu xạ tia XRD của mẫu bột MgF_2 được ủ nhiệt tại nhiệt độ khác nhau 200 – 600 ^oC, 1 giờ, trong chân không, (b) phổ EDX của mẫu MgF_2 sau làm sạch

Phân tích cấu trúc hình thái - ảnh SEM

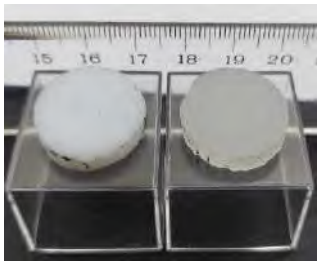


Hình 2: Ảnh SEM mẫu bột MgF_2 (a) ngay sau chế tạo và (b) được ủ nhiệt tại 600 ^oC

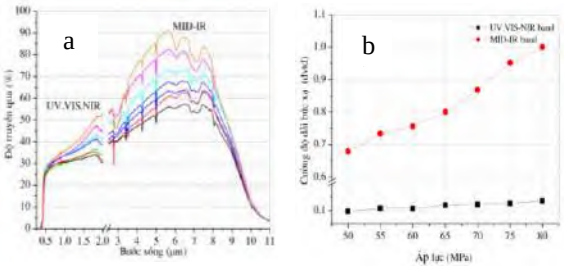
Hình 2 là ảnh SEM của vật liệu MgF_2 trước và sau khi ủ nhiệt cho thấy, phần lớn hạt tinh thể là những khối đa diện có hình dạng cơ bản không xác định, kích thước trung bình của hạt trong khoảng 40 ÷ 80 nm. Hình dạng các hạt sau ủ nhiệt có độ sắc nét cao và với kích thước trên vật liệu đáp ứng tốt yêu cầu của nguyên liệu dùng cho chế tạo gốm.

Chế tạo gốm bằng phương pháp SPS

Ảnh mẫu gốm MgF_2 được chế tạo bằng phương pháp SPS được trình bày trong Hình 3.



Hình 3: Ảnh mẫu gốm MgF_2 được chế tạo bằng phương pháp SPS tại 780 ^oC, 80 MPa, 20 min



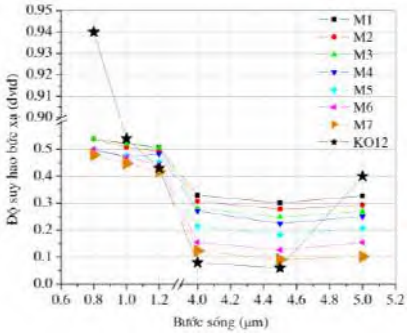
Hình 4: (a) Phổ truyền qua VIS – MID-IR của mẫu gốm MgF_2 được chế tạo tại 780 ^oC, 20 min với áp lực nén khác nhau P = 50 ÷ 80 MPa, (b) Đồ thị biểu diễn cường độ truyền qua dải bức xạ Vis.NIR và MID-IR phụ thuộc áp lực

Tính chất truyền qua quang học

Hình 4 trình bày phổ truyền qua của các mẫu gốm được chế tạo ở điều kiện 780 oC, 20 phút với áp lực nén khác nhau từ 50 đến 80 MPa, bước thay đổi áp lực là 5 MPa. Kết quả cho thấy, cường độ dải bức xạ truyền tăng khi áp lực nén tăng. Tuy nhiên chi tiết thấy rằng, tốc độ tăng cường độ của dải bức xạ từ 2,5 µm đến 8,0 µm (MID-IR) lớn hơn nhiều so với của dải bức xạ 0,5 đến 2,0 µm (VIS-NIR).

Diễn biến cường độ truyền qua tương ứng với từng vùng bức xạ nói trên phụ thuộc áp lực nén được biểu diễn bằng đồ thị trên Hình 4(b), trong đó T% của dải 4,0 ÷ 5,0 µm có giá trị lớn nhất cỡ 80-91 % tương ứng với mẫu gốm ở điều kiện 550^oC, 50MPa (giai đoạn I); 780 ^oC, 80 MPa (giai đoạn II). Trên

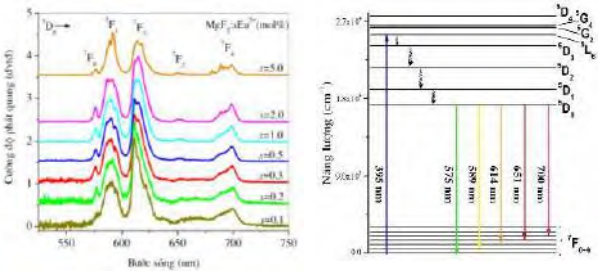
cơ sở số liệu phổ thu được, sử dụng biểu thức tính độ suy hao bức xạ μ(λ) = -(1/d)*lgτ(λ) chúng tôi đã tính giá trị μ(λ) tương ứng với bước sóng bức xạ và kết quả được biểu diễn trên Hình 5



Hình 5: Đồ thị biểu diễn độ suy hao bức xạ truyền qua μ(λ) tại một số bước sóng được quan tâm của gốm MgF_2 so với của gốm thương mại KO12 (Nga)

Nhìn chung, khi áp lực nén tăng, độ truyền qua bức xạ của mẫu được cải thiện hay nói khác đi là sự mất mát bức xạ truyền qua giảm đáng kể. Hình 5 cho thấy giá trị μ(λ) tại các bước sóng được quan tâm 4,0 và 4,5 μm của mẫu gốm MgF_2 ở 80 MPa là 0,12 và 0,09 so với của gốm thương mại KO12 là 0,08 và 0,06 tuy có lớn hơn nhưng không nhiều. Mặt khác giá trị suy hao tại bước sóng 1,2 μm thì tương đương và khá phù hợp, với các bước sóng 0,8; 1,0; và 5,0 μm thì các giá trị này là khá thấp so với của gốm KO12. Như vậy qua nghiên cứu thay đổi các điều kiện thiêu kết đã nhận được chất lượng cấu trúc và tính chất quang của gốm cải thiện đáng kể.

Tính chất phát quang của $MgF_2:Eu^{3+}$

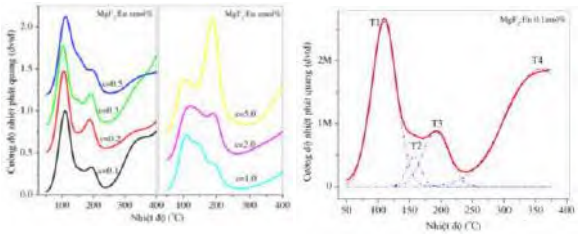


Hình 6: (trái) Phổ phát quang trong vùng phát xạ đỏ của vật liệu $MgF_2:xEu^{3+}$ với nồng độ Eu khác nhau *x* = 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 1.0, 2.0, 5.0 mol% và (phải) Giản đồ chuyển mức năng lượng điện tử tương ứng của Eu^{3+}

Kết quả đo phổ phát quang của mẫu $MgF_2:xEu^{3+}$ với nồng độ Eu khác nhau tương ứng *x* = 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 1.0, 2.0 và 5.0 mol% được trình bày trong Hình 6 (trái) và giản đồ chuyển mức năng lượng điện tử của Eu^{3+} tương ứng Hình 6 (phải). Phổ phát quang gồm các dải bức xạ đặc trưng của ion Eu^{3+} bởi quá trình phục hồi của điện tử từ mức kích thích $^5D_0$ xuống các mức cơ bản $^7F_{J\ (J=0,1,2,3,4)}$, điều này khẳng định các ion Eu^{3+} đã liên kết với mạng nền MgF_2 trong quá trình hình thành vật liệu.

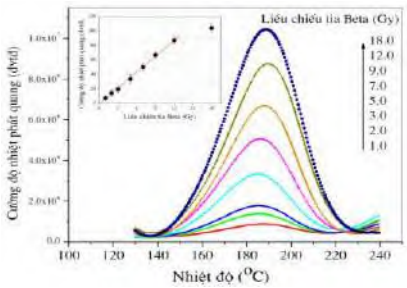
Tính chất nhiệt phát quang của $MgF_2:Eu^{3+}$

Phép đo đường cong nhiệt phát quang tích phân được thực hiện trên thiết bị Harshaw 3500, tốc độ tăng nhiệt β = 5°C/giây. Bức xạ kích thích mẫu là tia β^- (^{90}Sr) có năng lượng 0.546 MeV từ nguồn phóng xạ, sử dụng suất liều 1.0 Gy/phút. Kết quả thực nghiệm được trình bày trong Hình 7.



Hình 7: (trái) Đường cong nhiệt phát quang tích phân các mẫu $MgF_2:xEu^{3+}$ (x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 1.0, 2.0, 5.0 mol%) và (phải) kết quả tách đỉnh đường cong TL mẫu $MgF_2:Eu^{3+}$ 0.1 mol%

Nhận xét chung, đường cong TL của tất cả các mẫu chủ yếu gồm 3 đỉnh và 1 vai có cường độ cực đại tương ứng tại 110 °C, 195 °C và khoảng 150 °C và lớn hơn 300 °C, Áp dụng phương pháp làm khớp đỉnh (peak-fitting) và tính năng lượng mức bẫy E_T đối với mẫu đại diện $MgF_2:Eu^{3+}$ 0.1 mol%, kết quả thu được 4 đỉnh có năng lượng E_T lần lượt là 0.76, 0.84, 0.94 và 1.29 eV.



Hình 8: Cường độ nhiệt phát quang của đỉnh 195 °C mẫu $MgF_2:Eu^{3+}$5.0 mol% phụ thuộc liều chiếu tia Beta

Kết quả thu được cho thấy mẫu $MgF_2:Eu^{3+}$ 5.0 mol% phù hợp ứng dụng đo liều nhiệt phát quang. Chúng tôi tiến hành khảo sát đáp ứng liều phóng xạ của đỉnh TL 195 °C (E_T = 0,94 eV). Mẫu được kích

thích bằng năng lượng tia Beta từ 1 đến 18 Gy. Kết quả đo cường độ TL phụ thuộc vào liều chiếu được trình bày trong Hình 8. Kết quả phân tích cho thấy, cường độ I_{TL} đáp ứng tuyến tính trong dải 1 ÷ 12 Gy. Với liều chiếu 18 Gy, giá trị cường độ I_{TL} lệch khỏi đường làm khớp tuyến tính, có xu hướng tăng chậm (phi tuyến).

Để sử dụng đỉnh 195 ^{o}C trong ứng dụng đo liều, cần áp dụng kỹ thuật rửa nhiệt ban đầu (pre-heat) đối với các đỉnh TL < 150 ^{o}C nhằm loại bỏ phần năng lượng tích trữ ở những mức bẫy TL nông E_T thấp và kém ổn định trong điều kiện môi trường. Qui trình rửa nhiệt 130^{o}C – 10 giây được thực hiện tự động trên thiết bị.

KẾT LUẬN

Đã thiết kế thành công qui trình chế tạo bột MgF_2, sản phẩm thu được có chất lượng tinh thể tốt, độ sạch cao, kích thước 40 – 80 nm. Sản phẩm bột MgF_2 đáp ứng tốt yêu cầu nguyên liệu cho công nghệ SPS chế tạo gốm hồng ngoại.

Đã chế tạo thành công mẫu gốm MgF_2 bằng phương pháp SPS, sản phẩm mẫu có đặc trưng cấu trúc tinh thể, cấu trúc hình thái, phổ bức xạ truyền qua tốt. Giá trị độ suy hao bức xạ μ(λ) vùng hồng ngoại 0,8 ÷ 5 μm thấp và phù hợp với các giá trị của gốm thương phẩm cùng loại.

Các kết quả nghiên cứu đặc trưng PL, TSL của MgF_2:Eu cho thấy vật liệu có độ nhạy và độ đáp ứng TL tốt và có khả năng dùng để chế tạo liều kế TLD ứng dụng trong đo liều bức xạ.

Lời cảm ơn: Công trình này được thực hiện với sự hỗ trợ về tài chính của Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ VN qua thực hiện nhiệm vụ khoa học và công nghệ có mã số NCPTVL.0125/27.

Tài liệu tham khảo

1. L.B. Kong, Y.Z. Huang, W.X. Que, Transparent Ceramics, Springer International Publishing, Cham. (2015).
2. Magnesium Fluoride (MgF_2), MATERIALS DATA, Handbook 2018 v1, 68-69 (2018)
3. S. Chen and Y. Wu, "New Opportunities for Transparent Ceramics," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 92, 32–37 (2013).
4. T.M. Cotter, M. E. Thomas, and W. J. Tropf, "-Magnesium Fluoride (MgF_2)," in *Handbook of Optical Constants of Solids*, E. D. Palik, Ed. Burlington: Academic Press, 899–918 (1997).
5. D. A. Buckner, H. C. Hafner, and N. J. Kreidl, "Hot-Pressing Magnesium Fluoride," *J. Am. Ceram. Soc.*, 45, 9, 435–438 (1962).
6. Z. A. Munir, U. Anselmi-Tamburini, and M. Ohyanagi, "The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: A review of the spark plasma sintering method," *J. Mater. Sci.*, 41, 3, 763–777 (2006).
7. A. Lashgari *et al.*, "Preparation, identification and biological properties of new fluoride nanocompounds" *J. Chil. Chem. Soc.*, 61, 4, 3201–3205 (2016).
8. M. Abedi, D. O. Moskovskikh, A. S. Rogachev, and A. S. Mukasyan, "Spark Plasma Sintering of Titanium Spherical Particles," *Metall. Mater. Trans. B*, 47, 5, 2725–2731 (2016).
9. F. Nakamura, T. Kato, G. Okada, N. Kawaguchi, K. Fukuda, and T. Yanagida, "Scintillation, TSL and RPL properties of MgF2 transparent ceramic and single crystal," *Ceram. Int.*, 43, 9, 7211–7215 (2017).
10. F. Nakamura, T. Kato, G. Okada, N. Kawaguchi, Safa Kasap and T. Yanagida, "Radiation-induced luminescence centres in Sm:MgF_2 ceramics," *Ceram. Int.*, 43, 9, 7216–7220 (2017).
11. F. Nakamura, T. Kato, G. Okada, N. Kawaguchi, K. Fukuda and T. Yanagida, "Scintillation and storage luminescence properties of MgF_2 transparent ceramics doped with Ce^{3+} ," *Ceram. Int.*, 43, 9, 7221–7226 (2017).
12. F. Nakamura, T. Kato, G. Okada, N. Kawaguchi, K. Fukuda and T. Yanagida, "Scintillation and TSL properties of MgF_2 transparent ceramics doped with Eu^{2+} synthesized by spark plasma sintering," *Ceramics. Int.*, 43, 9, 7227–7231 (2017).

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO MÀNG MỎNG ZnO PHA TẠP Sm^{3+}

Nguyễn Duy Thiện*, Phan Thị Diên, Nguyễn Đức Sơn, Nguyễn Trí Nghĩa, Lưu Mạnh Quỳnh, Nguyễn Quang Hòa, Nguyễn Ngọc Đỉnh, Phạm Đức Thắng

Khoa Vật lý, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội,
Số 334 Nguyễn Trãi, Thanh Xuân, Hà Nội

*Email: thiennd@hus.edu.vn

Tóm tắt:

Trong nghiên cứu này, màng mỏng ZnO pha tạp Samarium (Sm^{3+}) được chế tạo bằng phương pháp lắng đọng chùm xung điện tử (Pulsed Electron Deposition - PED) với các nồng độ Sm^{3+} khác nhau. Phân tích nhiễu xạ tia X (XRD) cho thấy các màng có cấu trúc lục giác wurtzite, định hướng kết tinh theo trục c, với các đỉnh đặc trưng tại 34,38^o và 62,76^o tương ứng với các mặt phẳng (002) và (103). Khi nồng độ Sm^{3+} tăng từ 0 % đến 5 %, độ kết tinh và kích thước tinh thể giảm, trong khi độ rộng vùng cấm tăng từ 3,27 eV lên 3,47 eV, các mẫu pha tạp Sm^{3+} thể hiện một đỉnh phát quang đặc trưng tại bước sóng 554 nm. Các kết quả phản ánh ảnh hưởng rõ rệt của pha tạp Sm^{3+} đến cấu trúc và tính chất quang học của màng ZnO.

Từ khóa: Màng mỏng ZnO, đất hiếm, Sm^{3+}.

GIỚI THIỆU

Màng mỏng ZnO, với độ rộng vùng cấm khoảng 3,37 eV ở nhiệt độ phòng và năng lượng liên kết exciton cao (~60 meV), là vật liệu bán dẫn đầy tiềm năng cho các ứng dụng trong lĩnh vực quang - điện tử [1]. Khi được pha tạp với các nguyên tố thuộc nhóm III như Al, Ga và In, điện trở suất của ZnO có thể giảm đáng kể, từ đó cho phép thay thế các vật liệu truyền thống như indium tin oxide (ITO) trong các thiết bị điện cực trong suốt như màn hình phẳng, pin mặt trời và cảm biến quang [2]. Bên cạnh các nguyên tố pha tạp truyền thống, việc sử dụng các ion kim loại đất hiếm (RE) cho thấy triển vọng lớn nhờ vào sự hiện diện của các obitan 4f - khác biệt so với các obitan d của kim loại chuyển tiếp - giúp cải thiện các đặc tính quang học và phát quang của vật liệu, đồng thời góp phần mở rộng vùng cấm quang học. Các nguyên tố đất hiếm như Tb, Er, Sm, Pr, Eu, Gd và Nd khi pha tạp vào ZnO có thể tăng cường khả năng hấp thụ ánh sáng ở vùng bước sóng ngắn và phát xạ ở bước sóng dài hơn, từ đó nâng cao độ trong suốt và hiệu suất phát quang tổng thể [3-7]. Trong số đó, samarium (Sm) là một nguyên tố nổi bật với bán kính ion lớn (1,08 Å) và oxit Sm_2O_3 có vùng cấm quang học rộng (~4,33 eV). Với cấu hình năm electron 4f, Sm không chỉ được ứng dụng trong sản xuất nam châm vĩnh cửu hiệu suất cao, thiết bị quân sự và dân dụng, mà còn trong điều trị ung thư và làm chất hấp thụ neutron trong lò phản ứng hạt nhân. Khi được pha tạp vào nền ZnO, Sm có khả năng cải thiện đáng kể hoạt tính quang xúc tác dưới ánh sáng mặt trời, mở ra tiềm năng ứng dụng trong chuyển đổi năng lượng tái tạo và các hệ vật liệu xúc tác quang thế hệ mới [8].

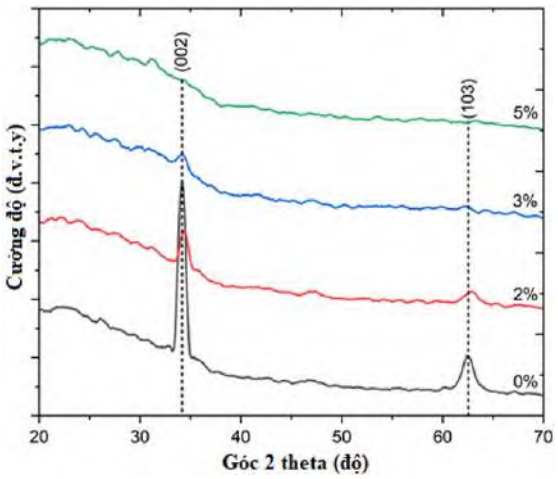
Màng mỏng ZnO có thể được chế tạo bằng nhiều phương pháp khác nhau [9], trong đó lắng đọng chùm xung điện tử (PED) được xem là kỹ thuật hiệu quả để tạo ra màng chất lượng cao, kể cả với vật liệu oxit phức tạp. Nhờ mật độ năng lượng xung cao, thời gian xung ngắn và khả năng tương tác mạnh của electron với vật liệu, PED là phương pháp tiềm năng để chế tạo màng ZnO. Trong nghiên cứu này, màng mỏng ZnO pha tạp samarium (Sm^{3+}) được chế tạo bằng phương pháp PED với các nồng độ Sm^{3+} khác nhau.

THỰC NGHIỆM

Các màng mỏng ZnO pha tạp Sm được chế tạo từ bia ZnO chứa Sm với các nồng độ khác nhau bằng kỹ thuật lắng đọng chùm xung điện tử (PED) sử dụng thiết bị Pioneer 180 tại Trung tâm Khoa học Vật liệu, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên. Trong quá trình chế tạo, buồng chân không được hút đến áp suất khoảng 10^{-6} Torr, sau đó được nạp khí O_2 để đạt áp suất làm việc 5×10^{-3} Torr. Chùm electron phát ra từ súng electron, đi qua ống dẫn điện môi và chiếu tới bề mặt bia với góc tới 45°. Các electron đập vào bia, gây bong lớp bề mặt và tạo ra các hạt vật chất dưới dạng quầng plasma. Các hạt này bay về phía đế và kết tinh, hình thành lớp màng mỏng. Trong suốt quá trình lắng đọng, bia và đế được quay liên tục nhằm đảm bảo độ phủ và độ dày màng đồng đều.

Cấu trúc tinh thể của các màng mỏng được khảo sát bằng hệ nhiễu xạ tia X (XRD) Empyrean Panalytical. Hình thái bề mặt được phân tích bằng kính hiển vi điện tử quét độ phân giải cao (FE-SEM) model NANOSEM450. Phổ hấp thụ được đo bằng hệ quang phổ UV-Vis Shimadzu UV-2450 PC, Tính chất huỳnh quang được khảo sát bằng hệ quang phổ huỳnh quang FL 3-22 Jobin Yvon-Spex (USA) sử dụng nguồn kích thích là đèn xenon 450 W.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

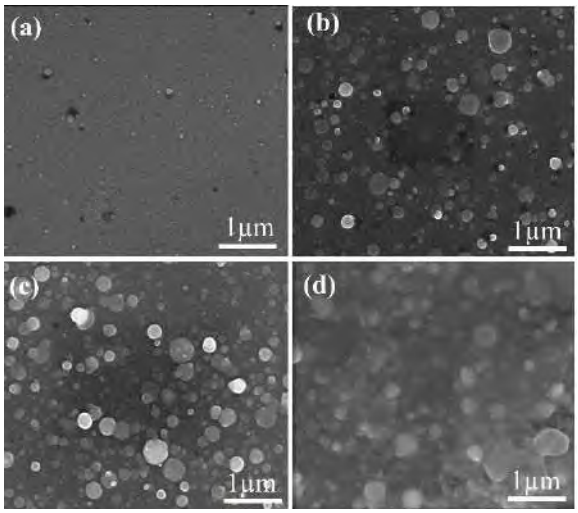


Hình 1: Phổ nhiễu xạ tia X của mẫu màng ZnO với nồng độ pha tạp Sm khác nhau

Bảng 1: Các thông số tinh thể của màng ZnO

Tỷ lệ pha tạp Sm	Hằng số mạng a = b (Å)	Hằng số mạng c (Å)	Kích thước tinh thể (nm)
0 %	3.246	5.246	15.8
2 %	3.175	5.258	12.7
3 %	-	-	-
5 %	-	-	-

Hình 1 trình bày phổ nhiễu xạ tia X (XRD) của các màng mỏng ZnO chưa pha tạp và pha tạp Sm với nồng độ 2 %, 3 % và 5 %. Màng ZnO tinh khiết thể hiện cấu trúc tinh thể wurtzite với đỉnh nhiễu xạ mạnh tại $2\theta \approx 34{,}3°$ (mặt phẳng (002)) và một đỉnh yếu tại $2\theta \approx 62{,}5°$ (mặt (103)), cho thấy sự kết tinh tốt và định hướng theo trục c. Khi pha tạp 2 % Sm, cường độ các đỉnh giảm rõ rệt, cho thấy mức độ kết tinh suy giảm. Hằng số mạng thay đổi với a = b giảm từ 3,246 Å xuống 3,175 Å, c tăng từ 5,246 Å lên 5,258 Å, kích thước tinh thể giảm từ 15,8 nm xuống còn 11,5 nm (Bảng 1). Tại nồng độ 3 % Sm, chỉ còn đỉnh (002) với cường độ rất yếu, trong khi ở nồng độ 5 % không còn ghi nhận đỉnh nhiễu xạ nào, cho thấy vật liệu chuyển sang trạng thái vô định hình. Phổ nhiễu xạ tia X của các mẫu pha tạp không xuất hiện đỉnh đặc trưng của các pha liên quan tới Sm thí dụ như Sm_2O_3, cho thấy không hình thành pha tạp riêng biệt. Ngoài ra, sự dịch nhẹ của các đỉnh nhiễu xạ cho thấy việc pha tạp đã ảnh hưởng đến cấu trúc tinh thể của màng ZnO.

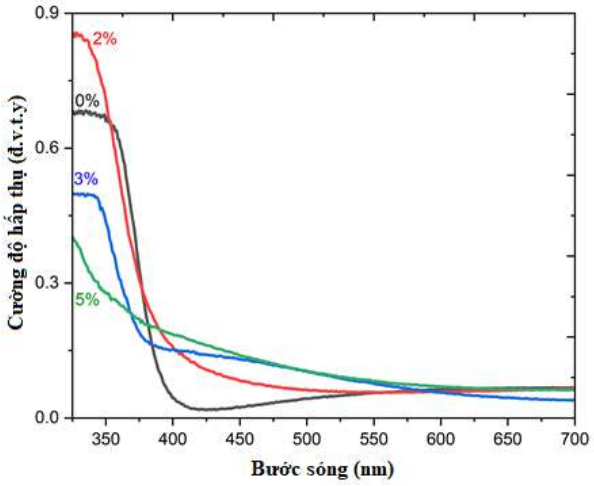


Hình 2: Ảnh SEM của mẫu màng ZnO: a) Không pha tạp, b) Pha tạp nồng độ 2% Sm, c) Pha tạp nồng độ 3% Sm, d) Pha tạp nồng độ 5% Sm

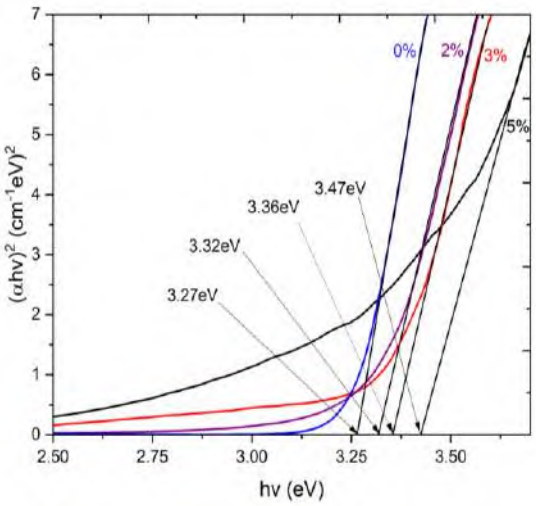
Hình 2 thể hiện ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) bề mặt của các màng ZnO không pha tạp và pha tạp Sm với các nồng độ 2 %, 3 % và 5 %. Kết quả quan sát cho thấy hình thái bề mặt của tất cả các mẫu đều bao gồm các hạt có hình dạng gần cầu. Ở mẫu ZnO không pha tạp, các hạt có kích thước nanomet, phân bố tương đối đồng đều và liên kết chặt chẽ, tạo nên bề mặt màng đồng nhất và đặc sít. Khi pha tạp Sm, sự đồng đều về kích thước hạt bị suy giảm rõ rệt, xuất hiện các hạt có kích thước lớn hơn cùng với phân bố không đồng nhất, đồng thời bề mặt màng trở nên thô ráp và xốp hơn. Sự thay đổi này cho thấy quá trình pha tạp Sm ảnh hưởng đáng kể đến quá trình kết tinh và sự phát triển hạt của màng, có thể liên quan đến sự thay thế ion Zn^{2+} bằng Sm^{3+} và sự hình thành khuyết tật mạng, dẫn đến biến đổi trong vi cấu trúc bề mặt.

Hình 3 trình bày phổ hấp thụ UV–Vis của các màng ZnO không pha tạp và ZnO pha tạp Sm với các nồng độ khác nhau. Các phổ hấp thụ cho thấy sự dịch chuyển bờ hấp thụ trong khoảng bước sóng từ 350-390 nm, phản ánh rõ ràng sự thay đổi trong cấu trúc năng lượng của vật liệu. Sự hiện diện của bờ

hấp thụ sắc nét và rõ ràng chỉ ra tính chất kết tinh tốt và mức độ khuyết tật thấp trong màng ZnO pha Sm. Hơn nữa, khả năng hấp thụ ánh sáng trong vùng tử ngoại (UV) của vật liệu ZnO pha tạp Sm cho thấy tính khả thi trong các ứng dụng quang xúc tác sử dụng ánh sáng mặt trời.

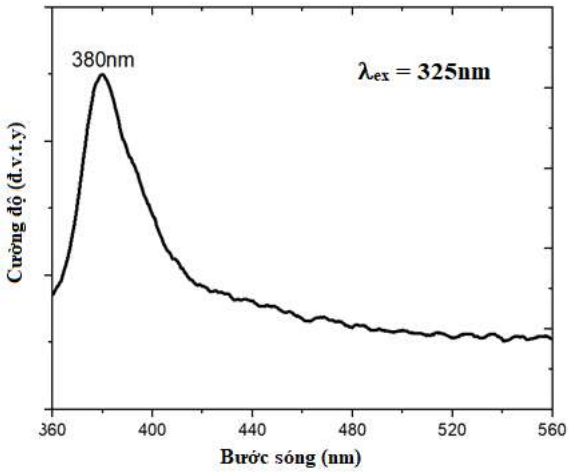


Hình 3: Phổ hấp thụ của mẫu màng ZnO với nồng độ pha tạp Sm khác nhau



Hình 4: Độ thị Tauc xác định rộng vùng cấm của các màng ZnO chế tạo với điều kiện pha tạp nồng độ Sm khác nhau

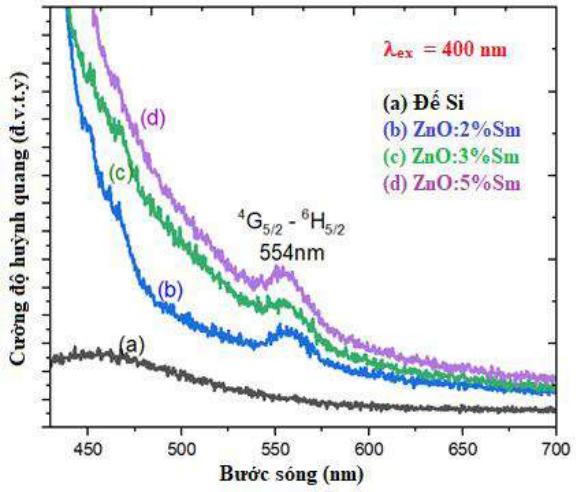
Hình 4 trình bày kết quả xác định độ rộng vùng cấm quang học của các màng ZnO không pha tạp và pha tạp Sm với các nồng độ khác nhau, được tính toán theo phương pháp Tauc. Màng ZnO có độ rộng vùng cấm khoảng 3,27 eV, thấp hơn một chút so với giá trị đã được công bố (~3,37 eV). Khi pha tạp Sm vào ZnO, độ rộng vùng cấm có xu hướng tăng theo nồng độ pha tạp: đạt 3,32 eV ở nồng độ 2 % Sm, 3,36 eV ở 3 % Sm và tăng lên đến 3,47 eV ở nồng độ 5 % Sm. Sự gia tăng độ rộng vùng cấm khi pha tạp Sm có thể được giải thích bởi nhiều yếu tố. Thứ nhất, Sm_2O_3 - sản phẩm có thể hình thành khi pha tạp Sm - có vùng cấm rộng (~4,33 eV), góp phần làm tăng độ rộng vùng cấm tổng thể của màng. Thứ hai, hiệu ứng Moss–Burstein đóng vai trò quan trọng [10]: do Sm hoạt động như một chất cho điện tử, mức Fermi dịch vào vùng dẫn khi mật độ hạt tải tăng, khiến các trạng thái ở đáy vùng dẫn bị lấp đầy. Kết quả là các chuyển tiếp hấp thụ chỉ có thể xảy ra từ vùng hóa trị lên các mức năng lượng cao hơn trong vùng dẫn, làm dịch chuyển bờ hấp thụ về phía năng lượng cao hơn và mở rộng vùng cấm quang hiệu dụng. Ngoài ra, việc pha tạp Sm cũng ảnh hưởng đến kích thước tinh thể và hằng số mạng, dẫn đến sự co rút của miền kết tinh và hiệu ứng lượng tử hóa - vốn cũng góp phần làm tăng độ rộng vùng cấm ở kích thước nanomet. Những yếu tố này phối hợp tạo nên sự mở rộng đáng kể vùng cấm quang học khi nồng độ pha tạp Sm tăng.



Hình 5: Phổ huỳnh quang của màng mỏng ZnO kích thích tại bước sóng 325 nm.

Hình 5 trình bày phổ huỳnh quang (PL) của màng mỏng ZnO không pha tạp, được đo với bước sóng kích thích λ_{ex} = 325 nm. Phổ huỳnh quang thu được cho thấy một đỉnh phát xạ mạnh tại vùng tử ngoại, xấp xỉ 380 nm, được quy cho quá trình tái hợp bức xạ của các exciton tự do hoặc exciton liên kết gần bờ hấp thụ. Đáng chú ý, không quan sát thấy các đỉnh phát xạ trong vùng khả kiến - thường liên quan đến các sai hỏng cấu trúc như nút khuyết oxy hay khuyết tật mạng [11]. Điều này cho thấy màng ZnO được chế tạo theo phương pháp này có chất lượng tinh thể cao và mức độ khuyết tật thấp, phù hợp cho các ứng dụng trong lĩnh vực quang điện tử.

Hình 6 trình bày phổ huỳnh quang của đế silicon (Si) và các mẫu màng ZnO pha tạp Sm với các nồng độ khác nhau, được đo dưới bước sóng kích thích λ_{ex} = 400 nm. Kết quả cho thấy mẫu đế Si đối chứng không xuất hiện tín hiệu phát quang rõ rệt, trong khi các mẫu ZnO pha Sm đều thể hiện một đỉnh huỳnh quang đặc trưng tại khoảng 554 nm, nằm trong vùng ánh sáng xanh - lục của phổ khả kiến. Đỉnh phát xạ tại 554 nm được gán cho quá trình chuyển mức từ trạng thái kích thích $^4G_{5/2}$ xuống trạng thái cơ bản $^6H_{5/2}$ của ion Sm^{3+} [12]. Điều này cho thấy rằng sự pha tạp Sm vào mạng tinh thể ZnO đã tạo ra các mức năng lượng trung gian, góp phần vào cơ chế phát xạ huỳnh quang quan sát được.



Hình 6: Phổ huỳnh quang của mẫu màng ZnO với nồng độ pha tạp Sm khác nhau

KẾT LUẬN

Màng mỏng ZnO pha tạp Sm đã được chế tạo thành công bằng phương pháp lắng đọng xung điện tử (PED). Kết quả phân tích nhiễu xạ tia X cho thấy màng ZnO, cả không pha tạp và pha tạp Sm, đều kết tinh theo cấu trúc lục giác wurtzite, với các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng cho mặt phẳng (002) và (103). Khi nồng độ Sm tăng từ 0 % đến 5 %, kích thước tinh thể và mức độ kết tinh của màng giảm, trong khi độ rộng vùng cấm tăng từ 3,27 eV lên 3,47 eV, cho thấy sự ảnh hưởng rõ rệt của Sm đến cấu trúc điện tử của vật liệu. Phổ huỳnh quang cho thấy màng ZnO không pha tạp phát xạ tại bước sóng ~380 nm (liên quan đến exciton tự do gần bờ hấp thụ), trong khi màng ZnO pha tạp Sm phát xạ mạnh tại bước sóng ~554 nm, tương ứng với chuyển dời năng lượng từ trạng thái kích thích $^4G_{5/2}$ xuống trạng thái cơ bản $^6H_{5/2}$ của ion Sm^{3+}. Những kết quả này cho thấy sự pha tạp Sm không chỉ làm thay đổi tính chất quang học mà còn mở ra tiềm năng ứng dụng của màng ZnO trong các thiết bị quang điện tử hoạt động ở vùng ánh sáng khả kiến.

Lời cảm ơn: Công trình này được thực hiện với sự hỗ trợ về kinh phí của đề tài cấp Đại học Quốc gia Hà Nội, mã số QG 24.70 và nhóm nghiên cứu mạnh cấp Đại học Quốc gia Hà Nội.

Tài liệu tham khảo

[1] N.D. Thien et al., J. Mater. Sci. Mater. Electron. 33, 7236–7243 (2022).

[2] R. Liu, Y. Chen, S. Ding, Y. Li, Y. Tian, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 203, 110161 (2019).

[3] X.J. Zhang, W.B. Mi, X.C. Wang, H.L. Bai, J. Alloys Compd. 617, 828–833 (2014).

[4] T. Tsuji, Y. Terai, M. Kamarudin, M. Kawabata, Y. Fujiwara, J. Non-Cryst. Solids 358, 2443–2445 (2012).

[5] B.Z. Fang, S.Y. Tan, X.H. Gong, M.C. Zhen, W.Z. He, Y.Y. Wang, Mater. Lett. 59, 2611–2614 (2005).

[6] V. Kumari, V. Kumar, P.B. Malik, M.R. Mehra, D. Mohan, Opt. Commun. 285, 2182–2188 (2012).

[7] J.I. Nomoto, T. Hirano, T. Miyata, T. Minami, Thin Solid Films 520, 1400–1406 (2011).

[8] Z.N. Kayani, M. Sahar, S. Riaz, S. Naseem, Z. Saddiqe, Opt. Mater. 108, 110457 (2020).

[9] F.T.Z. Toma, M.S. Rahman, K.H. Maria, Discov. Mater. 5, 60 (2025).

[10] E. Burstein, Phys. Rev. 93, 632 (1954).

[11] D. Saha, A.K. Das, R.S. Ajimsha, P. Misra, L.M. Kukreja, J. Appl. Phys. 114, 043703 (2013).

[12] L.V. Vu, D.T.M. Huong, V.T.H. Yen, N.N. Long, Mater. Trans. 56, 1422–1424 (2015).

NGHIÊN CỨU HIỆU ỨNG RAMAN TĂNG CƯỜNG CẢM ỨNG QUANG TRÊN MÀNG Au-ZnO

Nguyễn Việt Tuyên[1], Trần Văn Tân[1], Phạm Nguyên Hải[1], Nguyễn Cảnh Việt[1], Trần Thị Ngọc Anh[1], Sái Công Doanh[1], Nguyễn Quang Hoà[1], Nguyễn Trọng Tâm[2], Phạm Thị Hồng[1], Lê Thị Hải Yến[1], Lê Minh Phương[1], Trần Thị Hà[3], Ngạc An Bang[1,*]

[1]Khoa Vật lý, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội, Số 334 Nguyễn Trãi, Thanh Xuân, Hà Nội
[2]Khoa Cơ sở - Cơ bản, Trường Đại học Hàng hải Việt Nam, Số 484 Lạch Tray, Lê Chân, Hải Phòng
[3]Khoa Khoa học Cơ bản, Trường Đại học Mỏ - Địa chất, Số 18 Phố Viên, Đông Ngạc, Hà Nội

*Email: ngacanbang@hus.edu.vn

Tóm tắt:

Chúng tôi đã phát triển một phương pháp hiệu quả để chế tạo các đế tán xạ Raman tăng cường bề mặt (SERS) bằng cách sử dụng màng mỏng Au-ZnO. Sản phẩm được chế tạo thông qua quá trình phún xạ r.f. magnetron và ủ nhiệt. Hiệu ứng tán xạ Raman tăng cường cảm ứng quang (PIERS) trên cơ sở vật liệu Au-ZnO cũng đã được nghiên cứu chi tiết. Thông qua quá trình kích thích UV tại chỗ trong quá trình đo, cường độ tín hiệu Raman thu được tăng gấp 2 lần so với SERS thông thường. Kết quả cho thấy tiềm năng của phương pháp này đối với các ứng dụng phân tích với độ nhạy cao, đáng tin cậy và linh hoạt.

Từ khóa: Tán xạ Raman tăng cường cảm ứng quang, màng mỏng Au-ZnO, kích thích UV, điện tử - lỗ trống.

GIỚI THIỆU

Trong những thập kỷ qua, tán xạ Raman tăng cường bề mặt (SERS) đã nổi lên như một kỹ thuật quang phổ mạnh mẽ cho việc phát hiện các phân tử hóa học, sinh học và môi trường ở nồng độ thấp. SERS có ưu điểm như độ nhạy cao, khả năng phân tích nhanh chóng và cung cấp thông tin đặc trưng của chất phân tích. Cơ chế của SERS chủ yếu bắt nguồn từ hiện tượng cộng hưởng plasmon bề mặt cục bộ trong các hạt nano kim loại quý, chẳng hạn như Au, Ag.

Trong những năm qua, nhiều hướng nghiên cứu mới tập trung vào việc tối ưu hóa hình dạng, kích thước, mật độ và tính chất vật liệu nhằm đạt được hiệu quả tăng cường Raman cao hơn [1, 2]. Các cấu trúc đa dạng như thanh [3], dây [4], sao [5], phân nhánh [6],… đã được nghiên cứu nhằm tạo ra mật độ "hot spots" cao, qua đó nâng cao hệ số tăng cường SERS. Tuy nhiên, hệ số tăng cường Raman dường như đã đạt đến một giới hạn nhất định. Việc tìm kiếm các phương pháp bổ sung nhằm tăng cường tín hiệu Raman thông qua quá trình đo lường, thay vì chỉ dựa trên kỹ thuật vật liệu, ngày càng trở nên cấp thiết. Một hướng tiếp cận đầy hứa hẹn là tán xạ Raman tăng cường cảm ứng quang [7]. Các nghiên cứu gần đây đã chỉ ra rằng, khi đế SERS được kích thích bằng ánh sáng thích hợp trước hoặc trong quá trình đo Raman, cường độ tín hiệu có thể được tăng cường rõ rệt [8]. Trong đó, vật liệu nanocomposite kết hợp giữa ZnO và kim loại quý nhận được nhiều sự quan tâm do tiềm năng nhờ đồng thời tận dụng hiệu ứng plasmon mạnh của kim loại và khả năng sinh cặp electron - lỗ trống dưới chiếu xạ UV trong ZnO. Tuy nhiên, các nghiên cứu trước chủ yếu tập trung vào việc xử lý trước bề mặt bằng tia UV [9-11], trong khi những nghiên cứu khai thác trực tiếp chiếu UV tại chỗ trong quá trình đo Raman vẫn còn rất hạn chế.

Vì vậy, trong nghiên cứu này, chúng tôi tập trung vào việc chế tạo màng mỏng Au-ZnO bằng phương pháp phún xạ, khảo sát hiệu ứng PIERS dưới chiếu xạ UV tại chỗ. Kết quả cho thấy đế SERS màng mỏng Au-ZnO có độ đồng đều cao, quá trình kích thích UV tại chỗ trong quá trình thực hiện phép đo Raman cho thấy tín hiệu SERS có thể tăng cường gấp 2 lần, nhờ sự cộng hưởng giữa plasmon của Au và quá trình chuyển điện tích.

THỰC NGHIỆM

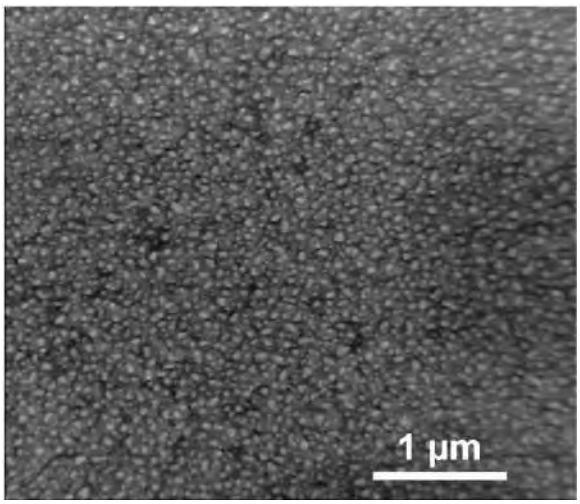
Đầu tiên, các đế kính có kích thước 20 mm × 20 mm × 1 mm được rửa sạch kết hợp rung siêu âm lần lượt trong dung dịch aceton, ethanol và nước cất, cuối cùng được sấy khô bằng khí nitơ. Màng mỏng ZnO được lắng đọng trên đế thủy tinh bằng hệ sputter mini (ULVAC, Nhật Bản). Buồng sputter được hút chân không đến áp suất cơ sở 3×10^{-6} Pa, sau đó khí Ar được đưa vào để duy trì áp suất làm việc ở mức 1

Pa. Quá trình lắng đọng được tiến hành với công suất 175 W trong 20 phút mà không gia nhiệt đế.

Tiếp theo, một lớp Au mỏng được phủ lên bề mặt màng ZnO bằng phương pháp phún xạ DC (JEOL JFC-1200), với dòng điện duy trì ở 20 mA trong 40 giây. Sau đó, mẫu Au-ZnO được ủ nhiệt ở 300 °C trong 2 giờ.

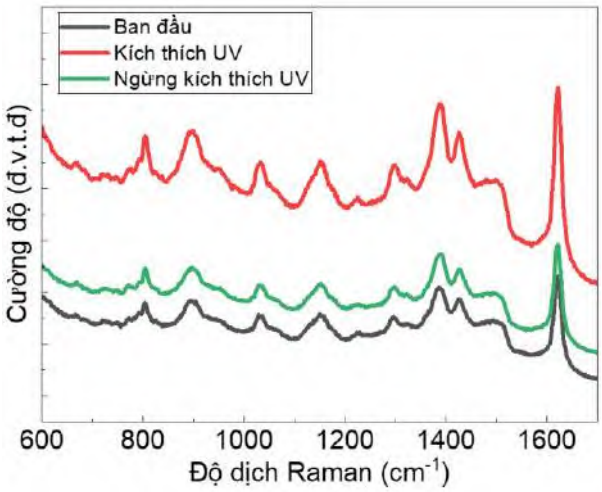
Hình thái bề mặt được quan sát bằng kính hiển vi điện tử quét Nova Nano SEM FEI 450. Các phép đo Raman được thực hiện bằng hệ LabRAM HR 800 (Horiba Jobin Yvon) sử dụng nguồn laser He-Ne bước sóng 632,8 nm, thời gian phân tích 30 giây. Dung dịch methylene blue (MB) ở nồng độ 10^{-6} M được dùng làm phân tử dò, với thể tích 50 µL nhỏ lên bề mặt mẫu và để khô tự nhiên trước khi đo. Khảo sát hiệu ứng PIERS, mẫu màng mỏng ZnO/Au được chiếu đồng thời bằng đèn LED UV (λ = 365 nm, công suất 1 mW) trong quá trình đo Raman. Nguồn UV được đặt nghiêng 45° so với phương thẳng đứng, cách bề mặt mẫu 10 cm, tương ứng với mật độ công suất khoảng 0,2 mW/cm². Phổ SERS thông thường và phổ PIERS được thu tại cùng một vị trí trên mẫu để so sánh và đánh giá đóng góp của chiếu xạ UV vào sự tăng cường tín hiệu Raman.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN



Hình 1: Ảnh SEM của màng mỏng ZnO/Au.

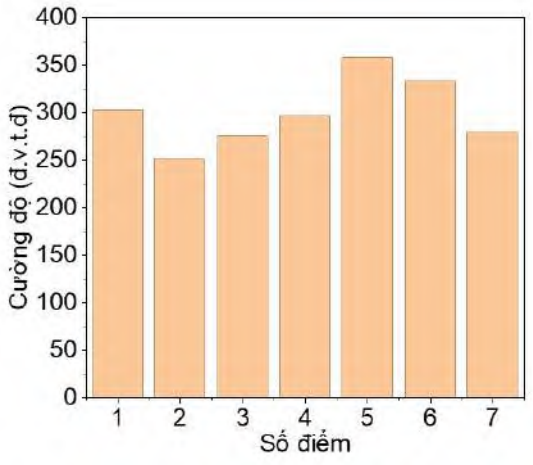
Ảnh SEM của màng mỏng ZnO/Au (hình 1) cho thấy bề mặt ZnO được phủ các hạt nano Au có mật độ cao và phân bố đồng đều, tạo ra nhiều "hot spots". Cấu trúc nano này đồng thời tạo sự tiếp xúc trực tiếp giữa Au và ZnO, từ đó cho phép xảy ra quá trình chuyển điện tích dưới chiếu xạ UV.



Hình 2: Phổ Raman của methylene blue ở nồng độ 10^{-6} M được khảo sát trên màng mỏng Au-ZnO trước, trong và sau khi kích thích UV

Phổ Raman của methylene blue trên màng ZnO/Au (Hình 2) cho thấy sự thay đổi rõ rệt trước, trong và sau khi chiếu xạ UV. Ở trạng thái ban đầu, các đỉnh Raman quan sát được có cường độ thấp, chủ yếu phản ánh hiệu ứng SERS thông thường từ các hạt nano Au. Khi chiếu UV, cường độ tín hiệu Raman tăng mạnh trên toàn bộ phổ, với giá trị trung bình cao gấp khoảng 2 lần so với ban đầu, khẳng định vai trò then chốt của quá trình kích thích quang. Sau khi ngừng chiếu UV, cường độ Raman giảm nhanh về mức ban đầu, cho thấy sự tăng cường chỉ tồn tại trong quá trình kích thích UV. Cơ chế có thể giải thích như sau: dưới tác động của UV, màng ZnO sinh ra các cặp điện tử - lỗ trống. Do mức Fermi của Au thấp hơn mức Fermi của ZnO, hàng rào Schottky tại tiếp xúc dị thể Au-ZnO cho phép các điện tử dễ dàng chuyển từ ZnO sang Au. Sự tích tụ điện tử trong các hạt nano Au không chỉ làm gia tăng mật độ điện tử tự do tham gia cộng hưởng plasmon bề mặt mà còn thúc đẩy quá trình chuyển điện tích từ Au sang các phân tử MB hấp phụ trên bề mặt. Đồng thời, sự điều chỉnh đặc tính cộng hưởng plasmon của Au bởi điện tử tích tụ cũng góp phần làm cường độ tín hiệu Raman tăng mạnh hơn.

Độ đồng đều của vật liệu còn được chứng minh qua phép đo Raman tại đỉnh đặc trưng 1622 cm^{-1} tại 7 điểm ngẫu nhiên (Hình 3). Điều này cho thấy màng mỏng Au-ZnO có tính lặp lại tốt và đáng tin cậy, một yêu cầu quan trọng đối với các ứng dụng cảm biến thực tế.



Hình 3: Cường độ Raman tại đỉnh 1622 cm^{-1} được đo tại 7 điểm ngẫu nhiên

KẾT LUẬN

Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã chế tạo thành công màng mỏng Au-ZnO bằng phương pháp phún xạ. Vật liệu màng mỏng Au-ZnO đóng vai trò là đế SERS có độ nhạy, độ đồng đều cao. Quá trình kích thích UV tại chỗ trong quá trình đo, cường độ tín hiệu Raman thu được gấp 2 lần so với SERS thông thường. Cơ chế tăng cường này chủ yếu bắt nguồn từ sự hình thành cặp điện tử - lỗ trống trong ZnO và quá trình chuyển điện tích tại dị thể Au-ZnO, giúp tối ưu hóa hiệu quả truyền điện tích đến các phân tử phân tích. Kết quả này mở ra tiềm năng ứng dụng tại chỗ trong nhiều lĩnh vực như giám sát môi trường, an toàn thực phẩm.

Lời cảm ơn: Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển khoa học và công nghệ Quốc gia (NAFOSTED) trong đề tài mã số 103.02-2023.100.

Tài liệu tham khảo

[1] M. Fan, G.F.S. Andrade, A. G. Brolo, Anal. Chim. Acta 1097, 1-29 (2020).

[2] T. Jing, R. Gao, C. Zhan, Y. Yu, X. Chen, Y. Lu, H. K. Nam, Y. J. Kim, L. Yu, Coord. Chem. Rev. 539, 216739 (2025).

[3] C.H. Hsu, L.C. Hsu, C.H. Chen, L.Y. Chen, C.S. Lai, J. Phys. Chem. C 128, 8288-8295 (2024).

[4] A. Hernandez Cedillo, J.J. Velazquez Salazar, J. Mendez Lozoya, J.A. Agyei-Mensah, R.A. Guirado-López, C. Hernandez Cedillo, A. Lehr, M. Jose Yacaman, J. Phys. Chem. C 129, 4113-4125 (2025).

[5] A.S.D.S. Indrasekara, S. Meyers, S. Shubeita, L. C. Feldman, T. Gustafsson, L. Fabris, Nanoscale 6, 8891-8899 (2014).

[6] H. Ma, Y. Tian, A. Jiao, C. Wang, M. Zhang, L. Zheng, S. Li, M. Chen, Vib. Spectrosc. 118, 103330 (2022).

[7] S. Ben-Jaber, W. J. Peveler, R. Quesada-Cabrera, E. Cortés, C. Sotelo-Vazquez, N. Abdul-Karim, S. A. Maier, I. P. Parkin, Nat. Commun. 7, 1-6 (2016).

[8] J. Zhao, Z. Wang, J. Lan, I. Khan, X. Ye, J. Wan, Y. Fei, S. Huang, S. Li, J. Kang, Nanoscale 13, 8707-8721 (2021).

[9] J. Ye, R. Arul, M. K. Nieuwoudt, J. Dong, T. Zhang, L. Dai, N. C. Greenham, A. Rao, R. L. Z. Hoye, W. Gao, M. C. Simpson, J. Phys. Chem. Lett. 14, 4607-4616 (2023).

[10] A. Brognara, B. R. Bricchi, L. William, O. Brinza, M. Konstantakopoulou, A. L. Bassi, M. Ghidelli, N. Lidgi-Guigui, Small 18, 2201088 (2022).

[11] Ł. Pięta, A. Kisielewska, I. Piwoński, K. Malek, Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc. 305, 123537 (2024).

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VÀ KHẢO SÁT TÍNH CHẤT TINH THỂ PEROVSKITE $(C_6H_5C_2H_4NH_3)_2Cu_{1-x}Co_xCl_4$

Mạnh Danh Tiến, Nguyễn Huy Tiệp*

[1]Khoa Vật lý kỹ thuật và Công nghệ nano, Trường Đại học Công nghệ, Đại học Quốc gia Hà Nội,
Số 144 Xuân Thủy, Cầu Giấy, Hà Nội

*Email: tiepnh@vnu.edu.vn

Tóm tắt:

Nghiên cứu này trình bày quá trình chế tạo và khảo sát tính chất của các tinh thể cấu trúc perovkite $(C_6H_5C_2H_4NH_3)_2Cu_{1-x}Co_xCl_4$ (x = 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5), được tổng hợp bằng phương pháp bay hơi siêu bão hòa ở nhiệt độ phòng. Kết quả phân tích nhiễu xạ tia X cho thấy các mẫu có cấu trúc lớp đặc trưng với chất lượng tinh thể tốt. Các tính chất điện và nhiệt được khảo sát thông qua đường cong điện trễ (P-E) và phổ DSC, cho thấy vật liệu trải qua hai quá trình chuyển pha trong khoảng 335-341 K và 409-410 K, kèm theo hiện tượng trễ nhiệt nhỏ. Việc thay đổi hàm lượng Co ảnh hưởng rõ rệt đến cấu trúc tinh thể, độ rộng vùng cấm và đặc trưng sắt điện của mẫu. Đáng chú ý, mẫu với x = 0,1 thể hiện hiệu suất lưu trữ năng lượng cao nhất, đạt 5,36 % ở 333 K. Những kết quả này khẳng định rằng việc pha tạp ion Co là một hướng hiệu quả để điều chỉnh tính chất của perovskite 2D lai vô cơ - hữu cơ, mở ra tiềm năng ứng dụng trong các thiết bị điện tử, đặc biệt là lưu trữ năng lượng.

Từ khóa: Perovskite 2D, $(C_6H_5C_2H_4NH_3)_2Cu_{1-x}Co_xCl_4$, vật liệu lai vô cơ - hữu cơ, phân cực điện, lưu trữ năng lượng.

GIỚI THIỆU

Trong thập niên qua, quá trình chuyển dịch từ nhiên liệu hóa thạch sang năng lượng tái tạo đã thúc đẩy nhu cầu về các thiết bị lưu trữ năng lượng [1]. Điều này định hướng nghiên cứu phát triển vật liệu mới có tốc độ sạc - xả nhanh và khả năng phân cực mạnh [2]. Trong số đó, perovskite 2 chiều (2D) lai vô cơ - hữu cơ Ruddlesden-Popper nổi bật nhờ cấu trúc dễ điều chỉnh và đặc tính phân cực, hứa hẹn cho ứng dụng tích trữ năng lượng. Tuy nhiên, các nghiên cứu hiện nay về hệ perovskite 2D chủ yếu tập trung vào hiệu suất quang - điện, trong khi đặc tính sắt điện vẫn chưa được quan tâm khai thác đầy đủ [3]. Một số kết quả đáng chú ý đã được báo cáo, chẳng hạn vào năm 2023 nhóm Zhidong Zhang quan sát chuyển pha sắt điện - phản sắt điện trong $(benzylammonium)_2PbBr_4$ [4] và năm 2019 nhóm Junhua Luo chế tạo thành công $(i\text{-}BA)_2CsPb_2Br_7$ với tính phản sắt điện [5]. Tuy nhiên, đối với các hệ perovskite 2D gốc đồng như PEA_2CuCl_4, các nghiên cứu về tính chất sắt điện và chuyển pha sắt điện vẫn còn rất hạn chế. Đáng chú ý, việc pha tạp ion kim loại chuyển tiếp vào perovskite 2D đã thu hút nhiều quan tâm do khả năng điều chỉnh tính chất vật lý và gợi mở nghiên cứu hiện tượng đa pha sắt. Mặc dù vậy, cho đến nay vẫn chưa có nghiên cứu nào đề cập tính sắt điện, phản sắt điện trong hệ perovskite 2D PEA_2CuCl_4 khi được pha tạp Co.

Nghiên cứu này tập trung vào khảo sát tinh thể $PEA_2Cu_{1-x}Co_xCl_4$ được chế tạo bằng phương pháp bay hơi siêu bão hòa ở nhiệt độ phòng nhằm xác định tính chất của vật liệu khi có mặt ion kim loại Co trong cấu trúc. Các phương pháp khảo sát vật liệu như XRD, UV-Vis, DSC và P-E đã được sử dụng để xác định cấu trúc, tính chất quang học, tính chất sắt điện và phản sắt điện của vật liệu.

THỰC NGHIỆM

Các hóa chất đã được sử dụng trong quá trình tổng hợp vật liệu $PEA_2Cu_{1-x}Co_xCl_4$ bao gồm: Copper (II) chloride dihydrate - $CuCl_2.2H_2O$ (98 %), 2-phenylethylamine hydrochloride - $C_6H_5C_2H_4NH_3Cl$ (99 %), Cobalt (II) chloride hexahydrate - $CoCl_2.6H_2O$ (98 %) và nước khử ion - DI water. Các hóa chất trên đều được mua từ Sigma Aldrich và không cần tinh chế thêm.

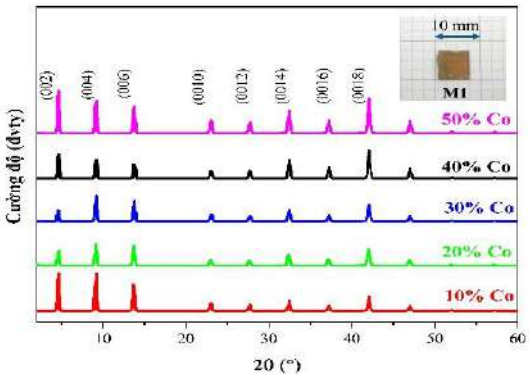
Tinh thể perovskite 2D lai vô cơ-hữu cơ $(C_6H_5C_2H_4NH_3)_2Cu_{1-x}Co_xCl_4$ (x = 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5), gọi tắt $PEA_2Cu_{1-x}Co_xCl_4$, được tổng hợp bằng phương pháp bay hơi siêu bão hòa; các mẫu tương ứng ký hiệu là M1 - M5. Quy trình tổng hợp được tiến hành bằng cách hòa tan 10 mmol PEACl (1,576 g) trong 10 ml nước DI, thêm muối Cu/Co với tỉ lệ mol theo x, khuấy 400 rpm ở 55 °C trong 2 h, lọc qua màng PTFE 0.45 μm rồi kết tinh ở nhiệt độ phòng.

Cấu trúc tinh thể được xác định bằng nhiễu xạ tia X (XRD, Bruker D8 Advance, Cu-Kα), trong khi tính

chất quang được khảo sát qua phổ hấp thụ UV-Vis (LAMBDA 365, PerkinElmer). Hành vi nhiệt của mẫu PEA_2CuCl_4 được phân tích bằng DSC (Labsys TG/DSC 1600, Setaram) với tốc độ gia nhiệt 10 °C/min. Tính chất từ của mẫu x = 0,1 được đánh giá bằng đường cong M-H đo trên hệ VSM (Lakeshore). Tính chất điện được khảo sát thông qua đường cong P-E sử dụng hệ Precision LC (Radiant Technologies); các mẫu x = 0,1-0,5 được đo trong dải điện trường 0,5-4,5 kV/cm ở nhiệt độ phòng, đồng thời mẫu x = 0,1 được khảo sát thêm ở nhiều mức nhiệt độ khác nhau dưới điện trường 2,5 kV/cm.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

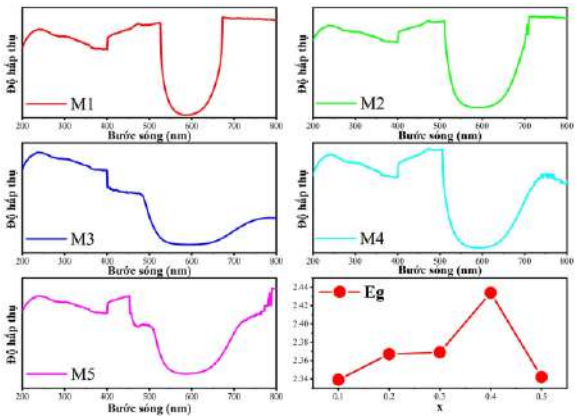
Hình 1 trình bày giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) của các mẫu $PEA_2Cu_{1-x}Co_xCl_4$ với hàm lượng Co lần lượt là 10 %, 20 %, 30 %, 40 % và 50 %. Các giản đồ đều xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng tại 2θ ≈ 4,67°, 9,23°, 13,67°, 23,08°, 27,76°, 32,49°, 37,25° và 42,11°, tương ứng với các mặt phẳng có chỉ số Miller (002), (004), (006), (0010), (0012), (0014), (0016) và (0018). Sự xuất hiện đồng nhất và sắc nét của các đỉnh này cho thấy tinh thể có định hướng ưu tiên dọc theo mặt tinh thể (00n) với n = 2, 4, 6,… Kết quả này nhất quán với dữ liệu tinh thể học đã được công bố trước đó [6], khẳng định cấu trúc phân lớp đặc trưng của hệ perovskite 2D.



Hình 1: Giản đồ XRD của mẫu $PEA_2Cu_{1-x}Co_xCl_4$ với các tỷ lệ pha tạp Co khác nhau (10 %, 20 %, 30 %, 40 % và 50 %). Hình nhỏ chèn bên trong là ảnh chụp mẫu thực nghiệm M1 có kích thước khoảng 6 mm × 6 mm

Cấu trúc tinh thể của vật liệu bao gồm các lớp bát diện $(Cu/Co)Cl_6$ xen kẽ với các lớp hữu cơ PEA. Đặc điểm định hướng này cho thấy sự sắp xếp theo lớp điển hình của hệ perovskite 2D, góp phần hình thành các tính chất dị hướng về điện và quang học, đồng thời tạo cơ sở cho việc khai thác các đặc trưng sắt điện của vật liệu [5].

Hình nhỏ chèn trong Hình 1 là ảnh chụp mẫu tinh thể M1 thu được sau 4 ngày kết tinh ở nhiệt độ phòng. Các tinh thể thu được có màu vàng sẫm, kích thước khoảng 6 mm × 6 mm, chiều dày khoảng 2 mm và thể hiện cấu trúc nhiều lớp.

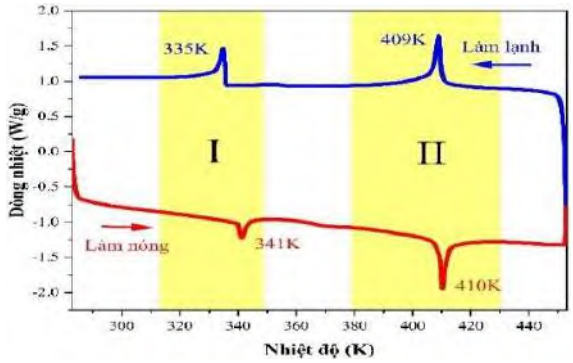


Hình 2: Phổ hấp thụ của hệ mẫu $PEA_2Cu_{1-x}Co_xCl_4$ và đường liên hệ giữa giá trị Eg và x

Tính chất quang học của vật liệu được khảo sát bằng phép đo quang phổ hấp thụ UV-Vis và được thể hiện bằng đồ thị phổ hấp thụ trong Hình 2. Tại vùng ánh sáng nhìn thấy, hệ mẫu có độ hấp thụ thấp nhất tại 580-595 nm, vùng này nằm trong vùng bước sóng màu vàng và màu cam. Ngoài ra, vùng có bước sóng 670-800 nm có độ hấp thụ gia tăng đáng kể, điều này là do các cấu trúc bát diện $(Cu-Co)Cl_6$ bị biến dạng với sự có mặt của các ion kim loại chuyển tiếp như Cu làm cho các mức năng lượng d bị tách biệt rõ rệt hơn do đó chuyển tiếp d-d được phép xảy ra trong cấu trúc này (hiệu ứng Jahn-Teller). Đối với ion Cu^{2+} có cấu hình điện tử d^9, sự chuyển đổi từ cấu hình $(t_{2g})^6(e_g)^3$ (trạng thái ^2E_g) sang cấu hình $(t_{2g})^5(e_g)^4$ (trạng thái $^2T_{2g}$) góp phần hình thành bán đỉnh mở rộng như đã quan sát [7]. Các mẫu perovskite thể hiện cạnh hấp thụ quang sắc nét ở bước sóng khoảng 530 nm, đặc trưng cho vật liệu perovskite 2D lai vô cơ - hữu cơ có chuyển tiếp thẳng [8]. Do đó, năng lượng vùng cấm E_g được xác định bằng phương pháp Tauc thông qua đồ thị $(\alpha h\nu)^2$ theo hν, phần tuyến tính ở vùng cạnh hấp thụ được ngoại suy để tìm giao điểm với trục năng lượng photon. Kết quả cho thấy giá trị Eg của các mẫu M1-M4 lần lượt là 2.339 eV, 2.367 eV, 2.369 eV và 2.434 eV. Mẫu M5 có hai giá trị 2.342 eV và 2,7 eV, gợi ý khả năng tồn tại hai pha cấu trúc do hàm lượng ion Co^{2+} cao. Nhìn

chung, E_g của hệ mẫu nằm trong khoảng 2,3-2,7 eV, đặc trưng cho vật liệu bán dẫn.

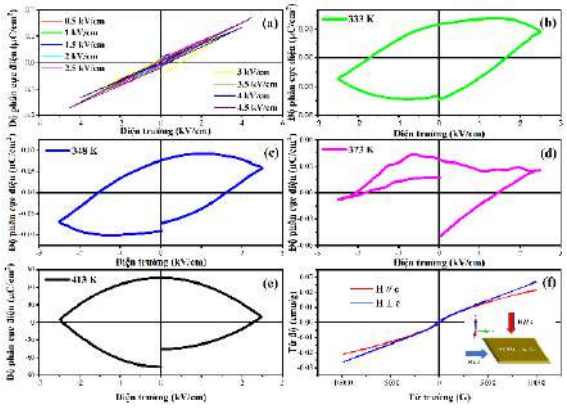
Kết quả phân tích XRD cho thấy tất cả các mẫu đều hình thành cấu trúc perovskite với các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng, phản ánh tính đơn pha và độ kết tinh cao. Các khảo sát sơ bộ đồng thời cho thấy hệ mẫu có tính chất điện, từ và nhiệt về cơ bản tương đồng. Do đó, trong khuôn khổ báo cáo này chúng tôi tập trung trình bày chi tiết kết quả của mẫu M1 (10 % Co). Mẫu này được lựa chọn nhờ phổ XRD sắc nét và giá trị E_g nằm trong khoảng điển hình của hệ perovskite gốc đồng, qua đó đảm bảo tính đại diện cho toàn bộ hệ và phù hợp để khảo sát sâu hơn các tính chất điện, từ và nhiệt.



Hình 3: Phổ nhiệt quét vi sai của mẫu M1

Đặc trưng nhiệt của mẫu M1 được phân tích bằng phương pháp DSC trong dải nhiệt độ 280-450 K (Hình 3). Kết quả cho thấy sự xuất hiện của hai quá trình chuyển pha rõ rệt: chuyển pha thứ nhất tại 335-341 K, có liên quan đến sự thay đổi trật tự định hướng của các cation hữu cơ; và chuyển pha thứ hai ở khoảng 409-410 K, gắn với sự tái sắp xếp của mạng tinh thể vô cơ - hữu cơ xen kẽ [6].

Dựa trên kết quả DSC, các phép đo đường cong điện trễ P-E được thực hiện trong hai điều kiện khảo sát. Thứ nhất, tại nhiệt độ phòng với các mức điện trường khác nhau, các mẫu chỉ biểu hiện độ trễ rất nhỏ và đường cong P-E gần tuyến tính, đặc trưng cho trạng thái thuận điện (Hình 4a). Thứ hai, các phép đo được tiến hành khi tăng nhiệt tại các mức 333 K, 348 K, 373 K và 413 K, tương ứng với các vùng lân cận chuyển pha đã xác định từ kết quả DSC, nhằm theo dõi sự biến đổi của tính chất điện theo nhiệt độ (Hình 4b-e). Trong quá trình này, hiện tượng trễ nhiệt được ghi nhận ở cả hai chuyển pha, với giá trị khoảng 6 K đối với chuyển pha thứ nhất và 1 K đối với chuyển pha thứ hai, phản ánh tốc độ chuyển pha nhanh. Việc xuất hiện nhiều chuyển pha trong một dải nhiệt độ hẹp cho thấy sự phức tạp trong tương tác hữu cơ - vô cơ của hệ perovskite 2D, đồng thời gợi mở khả năng điều chỉnh các tính chất điện - từ thông qua kiểm soát nhiệt độ.



Hình 4: Đường cong điện trễ P-E của mẫu M1 tại các điều kiện khác nhau: (a) đường cong P-E với các điện trường khác nhau; (b-e) đường cong P-E tại các nhiệt độ lần lượt 333 K, 348 K, 373 K và 413 K; (f) đường cong từ trễ M-H tại nhiệt độ phòng, minh họa tính chất từ - điện của vật liệu. Hình nhỏ chèn trong (f) mô tả sơ đồ cách tác dụng từ trường ngoài vào mẫu trong quá trình đo

Kết quả cho thấy tại 333 K, gần vùng chuyển pha thứ nhất (335-341 K theo DSC), đường cong P-E bắt đầu xuất hiện độ trễ nhẹ, phản ánh sự hình thành các miền phân cực yếu do dao động nhiệt. Ở 348 K, ngay sau chuyển pha, đường cong trễ trở nên rõ rệt hơn với phân cực bão hòa cao, biểu hiện trạng thái sắt điện ổn định. Khi nhiệt độ tiếp tục tăng lên 373 K, đường cong P-E bị biến dạng và giá trị phân cực bão hòa suy giảm, cho thấy dao động nhiệt làm suy yếu tương tác giữa các lớp vô cơ - hữu cơ, dẫn đến sự giảm tính sắt điện. Tại 413 K, gần vùng chuyển pha thứ hai (~409-410 K), đường cong P-E chuyển sang dạng "vân tay" và suy biến mạnh, chứng tỏ vật liệu đã mất hoàn toàn tính chất sắt điện và chuyển sang trạng thái dẫn điện, gắn với sự mất trật tự cấu trúc hoặc tái sắp xếp ion trong mạng tinh thể. Các quan sát này phản ánh rõ quá trình chuyển đổi từ thuận điện sang sắt điện và cuối cùng là dẫn điện khi nhiệt độ tăng, phù hợp với các nghiên cứu trước đây về halide perovskite, nhấn mạnh vai trò chi phối của cấu trúc tinh thể và dao động nhiệt đối với tính chất sắt điện [9].

Bảng 2 trình bày các thông số đặc trưng về tính sắt điện của mẫu M1, qua đó củng cố nhận định nêu trên: khi tăng nhiệt độ từ 333 lên 348 K, P_{max} tăng từ 0,041 μC/cm² lên 0,096 μC/cm², P_r từ 0,034 μC/cm² lên 0.076 μC/cm², trong khi E_c giảm nhẹ từ 1.653 kV/cm xuống 1.613 kV/cm, phản ánh

sự thuận lợi hơn trong quá trình đảo chiều phân cực [9].

Bảng 2: Thông số đặc trưng về tính sắt điện của mẫu M1

Thông số	Nhiệt độ (K)	
	333	**348**
P_{max} (μC/cm²)	0,041	0,096
P_r (μC/cm²)	0,034	0,076
E_c (kV/cm)	1,653	1,613
W_{st} (J/cm³)	0,079	0,118
W_{re} (J/cm³)	0,0042	0,0052
η (%)	5,36	4,39

Kết quả ở Bảng 2 cũng cho thấy, năng lượng tích trữ W_{st} tăng từ 0,079 J/cm³ lên 0,118 J/cm³, còn W_{re} hầu như không thay đổi (0,0042-0,0052 J/cm³). Hiệu suất η giảm nhẹ từ 5,36 % xuống 4,39 %, cho thấy mặc dù khả năng tích trữ tăng, mức tổn hao tương đối lớn hơn ở 348 K. Như vậy, sau chuyển pha thứ nhất, vật liệu thể hiện tính sắt điện rõ rệt với phân cực cao và khả năng tích trữ năng lượng tiềm năng.

Sau khi phân tích đặc trưng điện và các chuyển pha liên quan đến nhiệt độ, tiếp theo chúng tôi khảo sát tính chất từ của vật liệu nhằm làm rõ hơn vai trò của cấu trúc phân lớp trong việc chi phối các tính chất vật lý. Hình 4f thể hiện đường cong M-H của mẫu M1 được đo theo hai hướng chính nhằm khảo sát dị hướng từ. Ở cả hai hướng, đường cong có H_c thấp, M_r nhỏ và dạng hẹp, đặc trưng cho vật liệu từ mềm. So sánh cho thấy từ độ bão hòa theo phương song song lớn hơn so với phương vuông góc, phản ánh dị hướng từ yếu. Hiện tượng này bắt nguồn từ cấu trúc phân lớp và định hướng ưu tiên (00n), trong đó trục dễ từ hóa nằm trong mặt phẳng lớp, dẫn đến lực khử từ lớn hơn theo phương vuông góc. Kết quả này phù hợp với đặc trưng của các perovskite 2D nhiều lớp, nơi tương tác từ chủ yếu xảy ra trong mặt phẳng.

KẾT LUẬN

Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã tổng hợp thành công hệ mẫu $PEA_2Cu_{1-x}Co_xCl_4$ bằng phương pháp bay hơi siêu bão hòa. Kết quả phân tích nhiễu xạ tia X khẳng định vật liệu thu được có cấu trúc đơn tinh thể với chất lượng tốt. Đặc biệt, sự pha tạp Co không chỉ làm gia tăng độ phân cực bão hòa mà còn cải thiện hiệu suất tích trữ năng lượng, cho thấy tiềm năng ứng dụng của hệ perovskite 2D này trong các thiết bị lưu trữ năng lượng hiệu suất cao.

Lời cảm ơn: Nghiên cứu này được Trung tâm Hỗ trợ Nghiên cứu châu Á - ĐHQGHN tài trợ từ nguồn kinh phí của Viện Nghiên cứu Cao cấp CHEY mã số CA.23.03A.

Tài liệu tham khảo

1. W.E. Forum, Proceedings of World Economic Forum, Geneva (2021).
2. A. Aghmadi, O. A. Mohammed, Batteries, 10, 4, 141 (2024).
3. Y. Liu, et al., Sci. Adv., 5, 6, eaaw2543 (2019).
4. L. Li, et al., Adv. Funct. Mater., 33, 46, 2305524 (2023).
5. Z. Wu, et al., J. Am. Chem. Soc., 141, 9, 3812-3816 (2019).
6. N. Tsuchiya, et al., J. Mater. Chem. C, 13, 6, 2661-2672 (2025).
7. J.E. Nitschke, et al., Newton, 1, 2, 100019 (2025).
8. S. De Wolf, et al., J. Phys. Chem. Lett., 5, 6, 1035-1039 (2014).
9. J. Bie, W. Fa, S. Chen, APL Mater., 9, 1 (2021).

ẢNH HƯỞNG CỦA NHIỆT ĐỘ ĐẾN TÍNH CHẤT QUANG CỦA VẬT LIỆU PEROVSKITE $CaZrO_3$: Er-Yb-Mo

Hoàng Tuấn Nam, Nguyễn Minh Tú, Đào Văn Dương, Hoàng Như Vân*

Đại học Phenikaa, Đường Nguyễn Trác, Dương Nội, Hà Nội

*Email: van.hoangnhu@phenikaa-uni.edu.vn

Tóm tắt:

Vật liệu phát quang chuyển đổi ngược (UC) có khả năng hấp thụ ánh sáng năng lượng thấp (bước sóng dài) và phát ra ánh sáng năng lượng cao (bước sóng ngắn) thông qua quá trình hấp thụ hai hoặc nhiều photon. Trong nghiên cứu này, chúng tôi trình bày ảnh hưởng của nhiệt độ ủ đến phát xạ UC màu xanh lá cây của vật liệu $CaZrO_3$ pha tạp Er-Yb-Mo, được tổng hợp bằng phương pháp phản ứng trạng thái rắn trong khoảng nhiệt độ từ 1000 °C đến 1300 °C. Phổ nhiễu xạ tia X xác nhận sự hình thành pha perovskite $CaZrO_3$ đơn pha có cấu trúc trực thoi. Khi kích thích bằng bước sóng 975 nm, vật liệu phát ra ánh sáng UC mạnh tại vùng xanh lá (520/540 nm) và yếu hơn tại vùng đỏ (656 nm). Cường độ phát xạ thay đổi theo nhiệt độ ủ và đạt cực đại tại 1300 °C. Hiệu ứng này có liên hệ chặt chẽ với mức độ kết tinh cao và sự gia tăng kích thước hạt ở nhiệt độ cao. Vật liệu $CaZrO_3$:Er-Yb-Mo cho phát xạ UC mạnh vùng màu xanh chó thấy phù hợp để ứng dụng trong chiếu sáng trạng thái rắn và pin mặt trời.

Từ khóa: Vật liệu phát quang perovskite $CaZrO_3$:Er-Yb-Mo, phát xạ UC màu xanh, phản ứng trạng thái rắn.

GIỚI THIỆU

Vật liệu phát quang chuyển đổi ngược (up-conversion - UC) là các vật liệu có khả năng hấp thụ ánh sáng năng lượng thấp (vùng hồng ngoại) và phát ra ánh sáng năng lượng cao (vùng khả kiến) thông qua cơ chế hấp thụ đa photon [1, 2]. Nhờ đặc tính độc đáo này, vật liệu UC đã thu hút nhiều sự quan tâm trong các lĩnh vực như chiếu sáng trạng thái rắn [3], hiển thị hình ảnh [4], hình ảnh y sinh [5], công nghệ bảo mật [6] và cho pin mặt trời nhạy sánh [7]. Tuy nhiên, hiệu suất phát quang của vật liệu UC vẫn còn thấp, đòi hỏi phải thiết kế các hệ vật liệu mới với nền ổn định, khả năng pha tạp tốt và tương thích với công nghệ chế tạo hiện đại.

$CaZrO_3$ là mạng nền có cấu trúc perovskite trực thoi, nổi bật với tính bền nhiệt và hóa học, cấu trúc ổn định và năng lượng phonon thấp, được sử dụng rộng rãi cho vật liệu phát quang [8]. Trong đó, cặp ion Er^{3+}/Yb^{3+} được sử dụng phổ biến trong vật liệu UC [9]. Tuy nhiên, cặp ion này thường cho phát xạ đa vùng, khó điều khiển vùng phát xạ và cường độ phát xạ thấp, dẫn đến hạn chế ứng dụng của vật liệu UC [10]. Các nghiên cứu gần đây cho thấy, việc đồng pha tạp Mo^{6+} vào vật liệu UC làm tăng cường hiệu quả hiệu suất phát quang và có thể điều khiển vùng phát xạ của vật liệu [10, 11]. Theo đó, sự trộn lẫn hàm sóng của ion Yb^{3+} và MoO_4^{2-} (khi pha tạp Mo^{6+}) tạo ra các mức năng lượng mới của cặp ion Yb^{3+} - MoO_4^{2-}. Thông qua quá trình truyền năng lượng từ cặp ion này đến Er^{3+} có thể tăng cường và điều khiển vùng phát xạ của vật liệu [11]. Các kết quả này đã được chúng tôi khám pha trong công trình gần đây [11]. Tuy nhiên, theo hiểu biết của chúng tôi, đến thời điểm hiện tại, chưa có công bố về nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ đến tính chất phát quang UC của hệ vật liệu $CaZrO_3$:Er, Yb, Mo được tổng hợp bằng phương pháp phản ứng pha rắn.

Do đó trong nghiên cứu này, chúng tôi khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ nung (1000-1300 °C) đến khả năng phát quang chuyển đổi ngược của vật liệu $CaZrO_3$ pha tạp Er-Yb-Mo, được tổng hợp bằng phương pháp phản ứng trạng thái rắn. Các yếu tố như cấu trúc pha, mức độ kết tinh, kích thước hạt và cường độ phát xạ UC xanh được phân tích nhằm tối ưu hóa vật liệu cho các ứng dụng tiềm năng trong chiếu sáng trạng thái rắn và pin mặt trời.

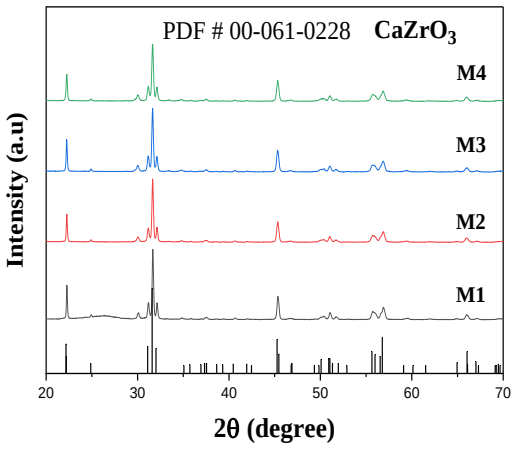
THỰC NGHIỆM

Vật liệu $CaZrO_3$ pha tạp đồng thời 1 % Er, 10 % Yb và 3 % Mo được điều chế thông qua phản ứng trạng thái rắn. Các tiền chất như $Er(NO_3)_3.5H_2O$ (99,99 %), $Yb(NO_3)_3.5H_2O$ (99,99 %), $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ (99,9 %), ZrO_2 (99,9 %) và $CaCO_3$ (99,9 %) được sử dụng để chế tạo vật liệu. Các tiền chất được nghiền bằng cối mã não trong 1 giờ và sau đó xử lý ở 500 °C trong 5 giờ. Tiếp theo, hỗn hợp bột được nghiền lại trong 1 giờ và ủ ở 900 °C trong 5 giờ. Cuối cùng, các bột đồng nhất được nung tiếp ở các nhiệt độ từ 1000-1300 °C trong 5 giờ.

Cấu trúc tinh thể của vật liệu $CaZrO_3$:Er-Yb-Mo được xác định bằng giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) trên thiết bị Bruker D8 Advance. Hình thái của vật liệu $CaZrO_3$:Er-Yb-Mo được phân tích bằng kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường độ phân giải cao FE-SEM (JEM 1010, JEOL Technique, Nhật Bản). Tính chất phát quang của UC được ghi lại bằng máy quang phổ NANO LOG (Horiba, Hoa Kỳ) được trang bị nguồn kích thích là diode laser 975 nm.

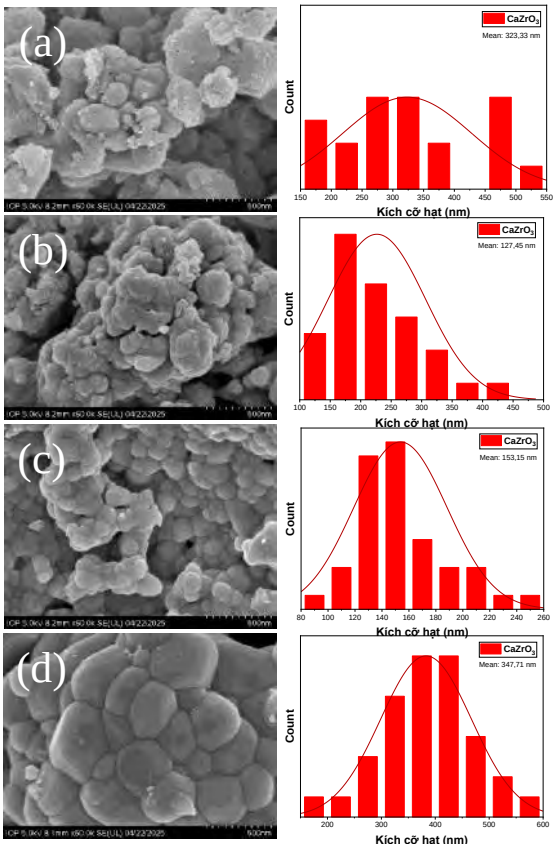
KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Hình 1 trình bày giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) của các mẫu $CaZrO_3$:Er-Yb-Mo được nung ở các nhiệt độ khác nhau từ 1000 °C đến 1300 °C. Có thể thấy rằng, tất cả các mẫu đều thể hiện các đỉnh đặc trưng phù hợp với pha perovskite trực thoi $CaZrO_3$ (PDF #00-061-0228), cho thấy vật liệu đã được tổng hợp thành công ở tất cả các điều kiện nhiệt độ. Khi tăng nhiệt độ ủ, các đỉnh nhiễu xạ trở nên sắc nét hơn và cường độ tăng lên đáng kể, phản ánh sự gia tăng của mức độ kết tinh. Ngoài các đỉnh nhiễu xạ của pha $CaZrO_3$ không quan sát thấy các đỉnh nhiễu xạ của pha tạp chất, xác nhận mẫu chế tạo được có độ sạch cao. Đặc biệt, mẫu nung ở 1300 °C (M4) thể hiện cường độ đỉnh cao nhất với bán độ rộng đỉnh hẹp, cho thấy mức độ kết tinh vượt trội. Điều này chứng minh rằng quá trình kết tinh của vật liệu được cải thiện đáng kể ở nhiệt độ cao, là yếu tố quan trọng làm tăng hiệu suất phát quang UC.



Hình 1: Giản đồ XRD của các mẫu $CaZrO_3$: Er-Yb-Mo nung ở các nhiệt độ khác nhau

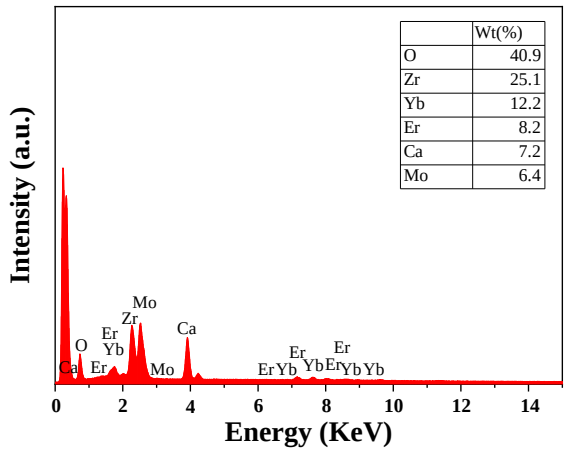
Hình 2 trình bày ảnh SEM và phân bố kích thước hạt của vật liệu $CaZrO_3$:Er-Yb-Mo nung ở các nhiệt độ khác nhau. Ở 1000 °C, mẫu cho thấy kích thước hạt rất nhỏ phân bố không đồng đều, bề mặt xốp-đặc trưng của giai đoạn đầu thiêu kết. Khi nhiệt độ tăng lên 1100 °C và 1200 °C, kích thước hạt trung bình tăng lần lượt khoảng 127,45 nm (1100 °C) tăng lên khoảng 153,15 nm (1200 °C) và hình thái hạt trở nên rõ ràng và đồng đều hơn, cho thấy quá trình kết tinh hiệu quả. Tại 1300 °C, mẫu xuất hiện các hạt khối đa diện với bề mặt nhẵn, ranh giới rõ nét và kích thước tăng đáng kể lên khoảng 300-500 nm, với kích thước trung bình khoảng 347,71 nm. Kết quả hình thái bề mặt cho thấy mức độ kết tinh cao của vật liệu. Những kết quả ảnh SEM phù hợp tốt với dữ liệu từ phổ XRD (Hình 1), cho thấy ảnh hưởng rõ rệt của nhiệt độ nung đến quá trình phát triển vi cấu trúc của vật liệu.



Hình 2: Ảnh SEM và kích cỡ hạt của các mẫu nung ở nhiệt độ 1000 °C (a), 1100 °C (b), 1200 °C (c), 1300 °C (d)

Kết quả phân tích thành phần nguyên tố hóa học (EDS) thể hiện trên Hình 3, được thực hiện trên mẫu M4 cho thấy sự hiện diện của các nguyên tố: Ca, Zr, O (thuộc mạng nền) và các ion pha tạp Er, Yb, Mo. Tỷ lệ khối lượng tương ứng được xác định là O (40,9 %), Zr (25,1 %), Yb (12,2 %), Er (8,2 %), Ca (7,2 %) và Mo (6,4 %). Đặc biệt, các kết quả cho thấy, không thấy sự xuất hiện của các nguyên tố tạp chất, điều đó thể hiện các mẫu tổng hợp được có độ

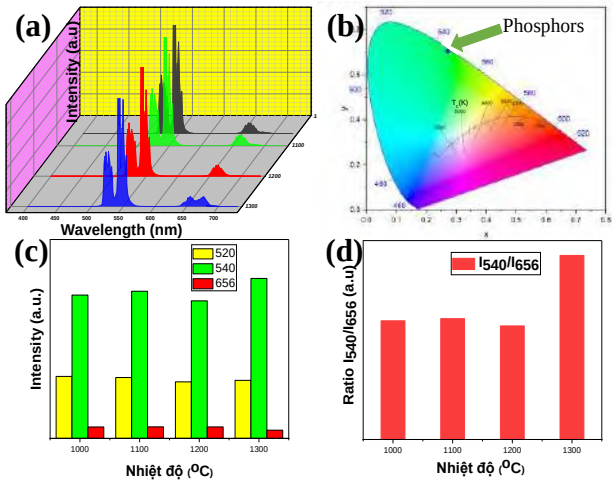
sạch cao. Những kết quả này phù hợp với kết quả XRD được hiển thị trong Hình 1, dẫn đến việc cải thiện hiệu suất UC của phosphor.



Hình 3: Phổ EDS của mẫu $CaZrO_3$: Er-Yb-Mo

Phổ phát quang chuyển đổi ngược của các mẫu $CaZrO_3$: Er-Yb-Mo được ủ ở các nhiệt độ khác nhau, sử dụng bước sóng kích thích 975 nm, được thể hiện trong Hình 4a. Tất cả các mẫu đều thể hiện hai vùng phát xạ đặc trưng của ion Er^{3+}, gồm phát xạ xanh tại 520 nm và 540 nm, tương ứng với các chuyển mức điện tử $^2H_{11/2}$, $^4S_{3/2}\rightarrow{}^4I_{15/2}$, và phát xạ đỏ yếu tại khoảng 656 nm, tương ứng với chuyển mức $^4F_{9/2}\rightarrow{}^4I_{15/2}$. Cường độ phát xạ UC cho thấy sự phụ thuộc rõ rệt vào nhiệt độ ủ mẫu. Mẫu nung ở 1000 °C cho cường độ thấp nhất, nguyên nhân do mức độ kết tinh thấp và tồn tại nhiều khuyết tật trong mạng tinh thể. Khi nhiệt độ ủ tăng cường độ phát xạ tăng dần, phản ánh sự cải thiện về cấu trúc tinh thể và kích thước hạt, dẫn đến hạn chế sự mất mát năng lượng do tán xạ, kết quả là tăng cường độ phát xạ UC [12]. Mẫu 1300 °C thể hiện cường độ phát xạ mạnh nhất ở cả hai vùng xanh và đỏ, với cường độ vùng xanh (520-540 nm) tăng gần 8 lần so với mẫu 1000 °C, như minh họa trong Hình 4c. Hơn nữa, tọa độ màu của các mẫu được xác định từ phổ phát xạ UC (Hình 4b). Cụ thể, mẫu được xử lý ở 1300 °C có tọa độ màu xấp xỉ (0,26;0,71), tiến gần đến vùng xanh thuần, trong khi mẫu ủ ở 1000 °C lại lệch về vùng trắng hơn, với tọa độ khoảng (0,34; 0,58). Sự dịch chuyển này phản ánh sự ưu thế rõ rệt của các dải phát xạ tại 520 nm và 540 nm ($^2H_{11/2}$, $^4S_{3/2}\rightarrow{}^4I_{15/2}$) trong cấu trúc phổ, đồng thời cho thấy hiệu quả chuyển đổi năng lượng cao hơn và sự giảm thiểu các tâm tái hợp không phát xạ ở nhiệt độ cao. Đặc biệt, độ thuần sắc của mẫu nung 1300 °C được tính toán đạt trên 96 %, khẳng định vật liệu phát xạ mạnh vùng màu xanh với độ tinh khiết màu sắc cao.

Sự gia tăng đáng kể cường độ phát xạ xanh có thể được lý giải bởi ba yếu tố chính: *(i)* mức độ kết tinh cao hơn và giảm mật độ khuyết tật, giúp hạn chế quá trình tái hợp không bức xạ; *(ii)* kích thước hạt tăng dần và bề mặt đồng đều hơn dẫn đến hạn chế sự mất năng lượng do tán xạ và giảm nồng độ tâm "bẫy" điện tử trên bề mặt; *(iii)* đặc biệt, sự hiện diện của ion Mo^{6+} đóng vai trò như một trung tâm cộng hưởng nội mạng, hỗ trợ hiệu quả quá trình truyền năng lượng từ ion Yb^{3+} ($^2F_{7/2}\rightarrow{}^2F_{5/2}$) đến các mức kích thích của Er^{3+}. Cơ chế này tương đồng với các báo cáo trước đây trên hệ ZrO_2: Er-Yb-Mo, trong đó nhóm MoO_4^{2-} được cho là tạo điều kiện thuận lợi cho sự cộng hưởng và truyền năng lượng hiệu quả từ Yb^{3+} sang Er^{3+} [13].



Hình 4: a) Phổ UC của tất cả các mẫu nung ở các nhiệt độ 1000-1300 °C, b) tọa độ màu CIE của mẫu 1000 °C và 1300 °C, c) cường độ phát xạ UC của tất cả các mẫu và (d) tỷ lệ cường độ I_{540}/I_{656} của tất cả các mẫu

Ngoài ra, tỷ lệ cường độ phát xạ I_{540}/I_{656} cũng tăng theo nhiệt độ ủ, như thể hiện trong Hình 4d, cho thấy xu hướng phát xạ xanh trở nên chiếm ưu thế ở các mẫu có độ kết tinh cao. Đây là đặc điểm quan trọng đối với các ứng dụng yêu cầu độ tinh khiết màu cao như màn hình hiển thị và phát sáng trạng thái rắn. Những kết quả này chứng minh rằng việc điều chỉnh nhiệt độ xử lý không chỉ ảnh hưởng đến vi cấu trúc mà còn là yếu tố quyết định trong việc kiểm soát hiệu suất phát quang chuyển đổi ngược. Sự kết hợp giữa nền perovskite ổn định của $CaZrO_3$ và hiệu ứng cộng hưởng nội mạng do ion Mo^{6+} mang lại đã đem đến hiệu quả phát xạ vượt trội, mở ra tiềm năng ứng dụng thực tiễn trong các thiết bị chiếu sáng và công nghệ chuyển đổi năng lượng quang điện.

KẾT LUẬN

Trong nghiên cứu này, vật liệu phát quang chuyển đổi ngược $CaZrO_3$ đồng pha tạp Er-Yb-Mo đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp phản ứng trạng thái rắn tại các nhiệt độ ủ khác nhau từ 1000 °C đến 1300 °C. Phân tích nhiễu xạ tia X (XRD) cho thấy tất cả các mẫu đều hình thành pha perovskite $CaZrO_3$ đơn pha với cấu trúc trực thoi. Đáng chú ý, kết quả đo phổ phát quang chuyển đổi ngược (UC) dưới kích thích 975 nm cho thấy sự phụ thuộc mạnh vào nhiệt độ xử lý nhiệt. Mẫu nung ở 1300 °C thể hiện cường độ phát xạ xanh (520-540 nm) vượt trội, cao gấp gần 8 lần so với mẫu 1000 °C. Sự gia tăng này được quy cho sự kết tinh tốt hơn, giảm mật độ khuyết tật trong mạng tinh thể, cùng với vai trò của ion Mo^{6+} trong việc tạo thuận lợi cho cơ chế cộng hưởng nội mạng và truyền năng lượng hiệu quả từ Yb^{3+} đến Er^{3+}. Các kết quả cho thấy nhiệt độ ủ là một yếu tố quan trọng ảnh hưởng đến cấu trúc tinh thể và cải thiện hiệu suất phát quang UC của vật liệu. Đồng thời, hệ $CaZrO_3$:Er-Yb-Mo cho thấy tiềm năng ứng dụng rõ rệt trong các thiết bị phát sáng trạng thái rắn (LEDs, laser) cũng như làm lớp chuyển đổi năng lượng trong các loại pin mặt trời thế hệ mới như DSSC.

Tài liệu tham khảo

1. F. Auzel, Chem. Rev., 104(1), 139-174 (2004).
2. F. Wang et al., Chem. Soc. Rev., 39(4), 1294-1308 (2010).
3. S. Heer, K. Kömpe, H. U. Güdel, M. Haase, Adv. Mater., 16(23-24), 2102-2105 (2004).
4. X. Liu et al., Nano Today, 10(1), 114-134 (2015).
5. Y. Zhang et al., Chem. Rev., 113(3), 1332-1350 (2013).
6. G. Chen et al., Nanoscale, 4(6), 2040-2050 (2012).
7. F. Zhang, H. Zhong, C. Chen, J. Wu, Nano Lett., 11(6), 2101-2106 (2011).
8. S.-M. Park, K.-T. Sohn, H.-J. Lee, J. Am. Ceram. Soc., 88(11), 3237-3242 (2005).
9. A.C. Pandey, N. Verma, R. Patel, J. Lumin., 206, 189-195 (2019).
10. J. Zhao, H. Wang, H. Xu, X. Yu, Opt. Mater., 83, 151-156 (2018).
11. T.N. Hoang, D.T. Phuong, V.H. Nguyen, N.V. Hoang, RSC Adv., 13, 14660-14674 (2023).
12. C.V. Thai et al., Optik, 264, 169446 (2022).
13. S.V. Nguyen et al., TNU J. Sci. Technol., 226(16), 99-106 (2021).

KHẢO SÁT TÍNH CHẤT MÀNG MỎNG OXIT BÁN DẪN $(Cu_{1-x}Co_x)O$ CHẾ TẠO BẰNG PHƯƠNG PHÁP DUNG DỊCH

Đỗ Hồng Minh[1], Dương Đức Mạnh[2], Phạm Đức Anh[3], Bùi Nguyên Quốc Trình[3,*]

[1]Khoa Hoá - Lý kỹ thuật, Học viện Kỹ thuật Quân sự, Số 236 Hoàng Quốc Việt, Nghĩa Đô, Hà Nội
[2]Khoa Vật lý, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội, Số 334 Nguyễn Trãi, Thanh Xuân, Hà Nội
[3]Khoa Công nghệ Kỹ thuật tiên tiến, Trường Đại học Việt-Nhật, Đại học Quốc gia Hà Nội,
Lưu Hữu Phước, Từ Liêm, Hà Nội

*Email: trinhbnq@vnu.edu.vn

Tóm tắt:

Màng mỏng đồng oxit (CuO) đã được nghiên cứu rộng rãi vì có nhiều ứng dụng trong công nghệ bán dẫn và linh kiện điện tử nhờ các tính chất thú vị trong ứng dụng quang - điện tử. Để nâng cao phẩm chất điện-quang, trong báo cáo này chúng tôi đã pha tạp Co với nồng độ nhỏ hơn 5 % nhằm cải thiện một số đặc tính của màng mỏng CuO như: tăng độ rộng vùng cấm, dịch chuyển vùng bước sóng hấp thụ sang vùng ánh sáng xanh. Đặc biệt, song song với các cải thiện hệ số phẩm chất còn có sự xuất hiện của hiện tượng siêu thuận từ ở nhiệt độ phòng trong CuO pha tạp Co, đó là tính chất không quan sát được rõ ở CuO tinh khiết. Màng mỏng $Cu_{1-x}Co_xO$ (x = 0-0,05) đã được chế tạo thành công trên đế thủy tinh bằng phương pháp dung dịch thông qua kỹ thuật ủ nhiệt trong môi trường khí tự nhiên ở nhiệt độ 500 ^oC. Các mẫu đã được khảo sát cấu trúc tinh thể bằng phương pháp phân tích phổ nhiễu xạ tia X, quan sát hình thái học bề mặt của mẫu bằng kỹ thuật SEM, sự hấp thụ quang học trong vùng bước sóng từ 300-800 nm bằng máy phân tích phổ quang học UV-Vis, điện trở bề mặt bằng phương pháp đo 4 mũi dò. Kết quả thu được phù hợp cho chế tạo kênh dẫn của transistor hiệu ứng trường, hướng tới làm chủ công nghệ Chip bán dẫn.

Keywords: Màng mỏng, CuO, phương pháp dung dịch, bán dẫn, pha tạp Co.

GIỚI THIỆU

Màng mỏng oxit bán dẫn loại p đang thu hút sự quan tâm nhờ tiềm năng trong cảm biến khí, linh kiện trong suốt, thiết bị linh hoạt và tiếp xúc p-n trong transistor. Tuy nhiên, so với các vật liệu loại n như ZnO hay SnO_2 đã được nghiên cứu nhiều, việc phát triển vật liệu loại p vẫn gặp khó khăn, nhất là trong kiểm soát độ ổn định dẫn điện và mật độ hạt tải.

Một số vật liệu tiêu biểu bao gồm CuO, Cu_2O, NiO và các hợp chất dạng delafossite như $CuAlO_2$, $CuCrO_2$. Trong đó, CuO nổi bật với độ rộng vùng cấm phù hợp (~2,1 eV), khả năng tạo lỗ trống thông qua nút khuyết đồng và độ trong suốt quang học tương đối cao [1]. Cấu trúc cupric của CuO cho phép nút khuyết cation dễ hình thành, hỗ trợ giải phóng lỗ điện tử hiệu quả ở nhiệt độ phòng [1]. Tuy nhiên, các khuyết tật như cation xen kẽ hoặc khuyết oxy có thể triệt tiêu lỗ trống, làm giảm tính dẫn điện. Giải pháp cho vấn đề này là lựa chọn cấu trúc tinh thể thích hợp (ví dụ $CuMO_2$ hay CuMO với M là nguyên tố nhóm III) và tối ưu hóa điều kiện tổng hợp [2].

Việc pha tạp CuO với các kim loại chuyển tiếp như Co, Zn, Fe cho phép điều chỉnh linh hoạt các đặc tính điện tử, quang học và từ tính của vật liệu [3]. Đặc biệt, CuO pha tạp Co đã cho thấy nhiều đặc tính vượt trội như duy trì độ rộng vùng cấm vừa phải, độ dẫn điện tốt, độ ổn định cao và chi phí thấp [3-4].

Trong lĩnh vực cảm biến khí, $(Cu_{1-x}Co_x)O$ thể hiện độ nhạy cao với nhiều khí như H_2, NH_3, CO và ethanol. Sự pha tạp Co giúp tăng mật độ nút khuyết và sai hỏng, tạo nhiều vị trí hoạt hóa bề mặt và nâng cao hoạt tính xúc tác, từ đó giảm nhiệt độ hoạt động và rút ngắn thời gian đáp ứng [5]. Ngoài ra, $(Cu_{1-x}Co_x)O$ còn có tiềm năng ứng dụng trong transistor màng mỏng (TFTs), pin mặt trời và spintronics [6-8], nhờ vào khả năng điều chỉnh độ dẫn, vùng cấm và đặc biệt là hiện tượng siêu thuận từ do các trạng thái spin không ghép cặp của ion Co^{2+} [9].

Nhờ khả năng tinh chỉnh linh hoạt thông qua điều kiện tổng hợp và pha tạp, $(Cu_{1-x}Co_x)O$ trở thành vật liệu triển vọng cho các thiết bị điện tử tiên tiến, cảm biến môi trường và ứng dụng spin điện tử.

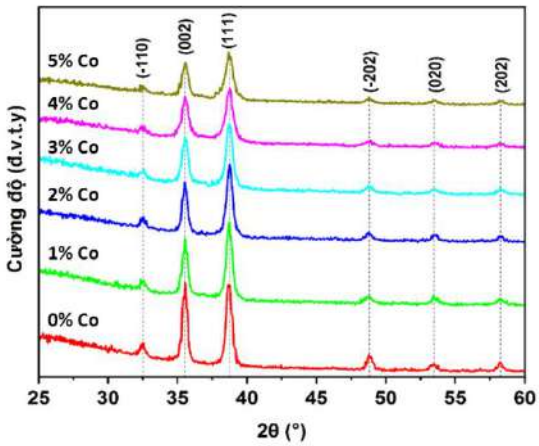
THỰC NGHIỆM

Màng mỏng $Cu_{1-x}Co_xO$ được chế tạo trên đế thủy tinh bằng phương pháp dung dịch. Các muối $Cu(CH_3COO)_2.H_2O$, $Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ được

cân theo tỉ lệ pha tạp Co từ 0-5 % và khuấy tan trong ethanol (0,25 M) với tốc độ 250 vòng/phút trong 5 phút. Chất ổn định monoethanolamine (MEA) được thêm vào theo tỷ lệ mol kim loại: MEA = 1:2. Tiếp theo dung dịch được gia nhiệt tới 75 ^{o}C và tăng tốc độ khuấy từ 250 lên 400 vòng/phút trong 1 giờ. Đế thủy tinh (22 mm × 22 mm) được làm sạch bằng cách rung siêu âm axeton và ethanol, sau đó ngâm trong dung dịch HF 2 % (60 giây) rồi rửa sạch và sấy khô. Màng mỏng $Cu_{1-x}Co_xO$ được tạo bằng phương pháp quay phủ (spin coating): lọc dung dịch tiền chất và nhỏ 60 µL lên đế, quay ở tốc độ 1500 vòng/phút (50 giây), sấy khô ở 100 °C trong 7 phút, lặp lại 3 lần. Cuối cùng, mẫu được ủ nhiệt trong môi trường không khí ở nhiệt độ 500 °C trong 30 phút và làm nguội tự nhiên để kết tinh cấu trúc.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Quan sát phổ nhiễu xạ tia X của các màng mỏng $Cu_{1-x}Co_xO$ (x = 0,0-0,5) (Hình 1), ta thấy hai đỉnh nhiễu xạ đặc trưng (002) và (111) có xu hướng dịch chuyển nhẹ về phía góc 2θ lớn hơn trong các mẫu CuO pha tạp Co, gợi ý sự thay thế một phần Cu^{2+} bởi Co^{2+} hoặc chiếm vị trí xen kẽ, gây biến dạng cục bộ mạng tinh thể. Tăng hàm lượng Co làm cường độ đỉnh giảm và FWHM tăng, phản ánh độ kết tinh suy giảm do ứng suất mạng từ chênh lệch bán kính ion Co^{2+}/Cu^{2+}, phù hợp với kết quả Kamble [10].

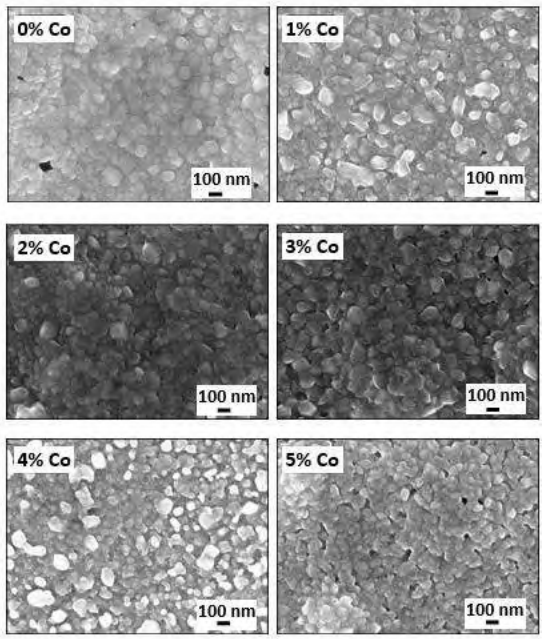


Hình 1. Phổ nhiễu xạ tia X (XRD) của các màng mỏng $Cu_{1-x}Co_xO$ với các giá trị x khác nhau

Sự pha tạp Co^{2+} tạo ra khuyết tật cục bộ quanh vị trí thay thế, đẩy nguyên tử khỏi nút mạng lý tưởng và tích tụ tại ranh giới hạt. Điều này làm tăng mật độ ranh giới, hình thành rào cản năng lượng cản trở chuyển động của ion Cu^{2+}, từ đó hạn chế quá trình phát triển hạt và làm kích thước tinh thể giảm dần theo nồng độ Co, phù hợp với kết quả của Zhou [11]. Sự giảm kích thước tinh thể khi pha tạp Co cũng được coi là bằng chứng thực nghiệm cho thấy Co^{2+} đã thay thế thành công Cu^{2+} trong mạng tinh thể. Do bán kính ion Co^{2+} nhỏ hơn Cu^{2+}, sự thay thế này không những gây ứng suất mà còn làm giảm khoảng cách mạng, góp phần làm dịch chuyển đỉnh nhiễu xạ. Kết luận này phù hợp với quan sát của Rai và cộng sự, khi nghiên cứu quá trình thay thế ion trong cấu trúc CuO và các ảnh hưởng liên quan đến tinh thể học [12].

Theo Dhaouadi [13], màng CuO tổng hợp bằng phương pháp spin-coating thể hiện cấu trúc đa tinh thể rõ rệt với các đỉnh đặc trưng (002) và (111) có cường độ tương đương nhau, điều này cũng được ghi nhận trong mẫu CuO tinh khiết trong nghiên cứu này. Lim và cộng sự [14] khi nghiên cứu màng mỏng Cu_2O và CuO chế tạo bằng sol-gel đã chỉ ra rằng các điều kiện chế tạo có thể ảnh hưởng mạnh đến định hướng tinh thể, nhưng sự ưu tiên tăng trưởng theo các mặt phẳng cụ thể là dấu hiệu rõ ràng của sự kết tinh định hướng.

Hình ảnh SEM của màng mỏng CuO ủ ở 500 °C với các nồng độ Co khác nhau (Hình 2) cho thấy chất lượng màng được cải thiện khi tăng hàm lượng Co. Các màng có cấu trúc đặc khít, biên hạt rõ ràng, ít khuyết tật và không xuất hiện vết nứt. Mật độ hạt nhìn chung đồng đều, ngoại trừ một số lỗ trống rải rác trên bề mặt mẫu 0 % và 5 % Co.

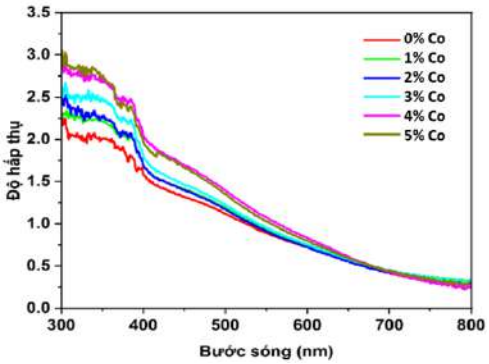


Hình 2. Hình thái bề mặt các mẫu $Cu_{1-x}Co_xO$ (với x = 0,00-0,05)

Phần lớn các hạt có hình gần cầu, tuy nhiên một số hạt bị kéo dài hoặc biến dạng nhẹ, có thể là do ứng suất mạng tinh thể khi pha tạp ion Co^{2+}. Đáng chú ý, một số hạt thể hiện hình thái dạng que, điều này phù hợp với quan sát trước đó của Hari Singh Nalwa và cộng sự [15], gợi ý khả năng thay đổi cơ chế tăng trưởng khi có mặt nguyên tố pha tạp.

Các kết quả cho thấy pha tạp Co vào CuO không chỉ ảnh hưởng đến định hướng và mức độ kết tinh mà còn chi phối sự hình thành khuyết tật, kích thước hạt và vi cấu trúc. Những biến đổi này có ý nghĩa quyết định trong điều chỉnh tính chất điện, từ và quang, đặc biệt đối với cảm biến khí, thiết bị điện tử màng mỏng và spintronics, nơi hiệu suất phụ thuộc trực tiếp vào cấu trúc tinh thể và vi mô của vật liệu.

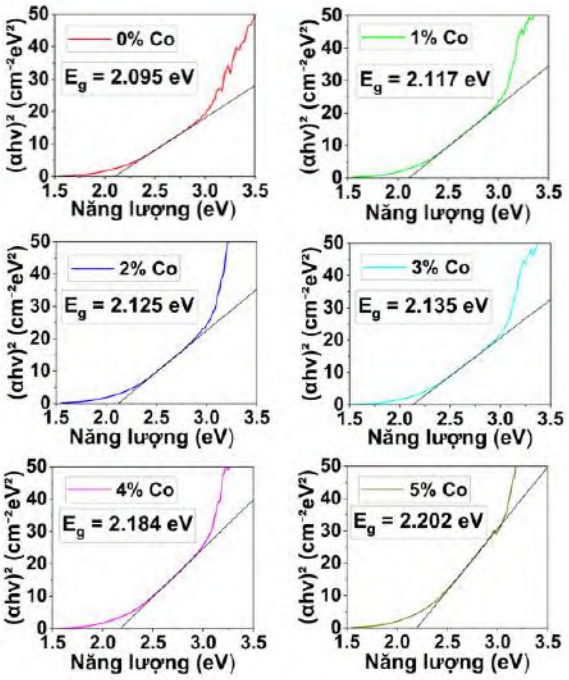
Phổ hấp thụ quang học của các mẫu màng mỏng CuO pha tạp Co được trình bày trong Hình 3, trong khoảng bước sóng từ 300-800 nm. Các mẫu đều thể hiện sự hấp thụ mạnh ở vùng tử ngoại và cận khả kiến, đặc trưng cho vật liệu bán dẫn oxit. Độ hấp thụ tăng nhẹ theo nồng độ pha tạp, cho thấy ảnh hưởng của Co lên khả năng tương tác với ánh sáng của vật liệu.



Hình 3. Phổ hấp thụ của các màng mỏng $Cu_{1-x}Co_xO$ (với x = 0,00-0,05)

Dựa trên các phổ hấp thụ, các đồ thị Tauc được xây dựng (Hình 4) để xác định năng lượng vùng cấm quang học thông qua phép ngoại suy tại giao điểm với trục năng lượng. Năng lượng vùng cấm của các mẫu màng mỏng CuO pha tạp Co cho thấy xu hướng tăng dần từ 2,095 eV với mẫu CuO không pha tạp đến 2,202 eV với mẫu $Cu_{0,95}Co_{0,05}O$ (Bảng 1). Giá trị vùng cấm của CuO tinh khiết thu được hoàn toàn tương thích với các báo cáo trước đây, như nghiên cứu của Kaur (~2,04 eV) [16] và N. Hoa (~2,1 eV) [17].

Mặc dù sự dịch chuyển xanh 0,107 eV thường được quy cho hiệu ứng giam cầm lượng tử [18] nếu kích thước tinh thể trung bình tương đương với bán kính Bohr exciton radius của CuO (~6-7 nm). Tuy nhiên, theo S. P. Kamble, kích thước tinh thể trung bình của màng $Cu_{1-x}Co_xO$ lớn hơn bán kính Bohr của CuO [10]. Do đó, sự mở rộng vùng cấm được cho là hệ quả của hiệu ứng lượng tử ở mức độ vừa phải, biến dạng mạng do Co^{2+} thay thế Cu^{2+}, cùng với sự thay đổi cấu trúc vùng năng lượng do khuyết tật mạng gây ra.



Hình 4. Đồ thị Tauc cho hệ số hấp thụ của các màng mỏng $Cu_{1-x}Co_xO$ (với x = 0,00-0,05)

Bảng 1: Giá trị năng lượng vùng cấm (*Eg*) và điện trở bề mặt (*Rs*) của màng mỏng $Cu_{1-x}Co_xO$

Mẫu	*Rs* (kΩ/sq)	E_g (eV)
0% Co	10,23	2,095
1% Co	4,75	2,117
2% Co	5,40	2,125
3% Co	4,25	2,135
4% Co	3,64	2,184
5% Co	1,55	2,202

Bảng 1 trình bày kết quả điện trở bề mặt của các mẫu màng mỏng CuO pha tạp Co bằng phép đo 4 đầu dò. Mẫu CuO tinh khiết cho điện trở bề mặt là 10,23 kΩ/sq, tương tự với kết quả 9,12 kΩ/sq của Saleem sử dụng cùng phương pháp sol-gel tổng hợp [19]. Theo Babu và cộng sự [6], quá trình hình thành hạt nano Co trong màng CuO diễn ra theo hai hướng khác nhau: ở hướng thứ nhất, nguyên tử Co ngưng tụ trực tiếp thành các cụm hạt không đồng đều; ở hướng thứ hai, các cụm nhỏ tiếp tục kết hợp thành hạt cầu đồng đều hơn. Sự khác biệt này dẫn

đến thay đổi mật độ ranh giới hạt, qua đó ảnh hưởng rõ rệt đến tính chất điện của màng.

Kết quả cho thấy điện trở bề mặt của các màng giảm dần khi nồng độ Co tăng, cho thấy xu hướng cải thiện độ dẫn điện nhờ pha tạp. Tuy nhiên, mẫu $Cu_{0,98}Co_{0,02}O$ lại có điện trở cao hơn so với các mẫu $Cu_{0,99}Co_{0,01}O$ và $Cu_{0,97}Co_{0,03}O$, dù có nồng độ pha tạp nằm giữa. Hiện tượng này do sự kết tụ hạt không đồng đều, tạo nên các ranh giới hạt lớn và cản trở sự vận chuyển của hạt tải. Quan sát này phù hợp với báo cáo của Asl và Rozati [20], trong đó chỉ ra rằng ở nồng độ pha tạp thấp, sự kết tụ hạt có thể làm tăng điện trở do hiệu ứng ranh giới.

KẾT LUẬN

Trong nghiên cứu này, màng mỏng $Cu_{1-x}Co_xO$ (với x = 0-0,05) đã được chế tạo thành công bằng phương pháp dung dịch, sau đó ủ nhiệt ở 500 °C. So với các công bố trước về CuO pha tạp Co, màng của chúng tôi thể hiện khả năng điều chỉnh rõ rệt hơn cả về tính chất quang và điện. Đáng chú ý, việc pha tạp Co đã gây ra sự dịch chuyển xanh của vùng cấm quang từ 2,095 eV (mẫu không pha tạp) lên 2,202 eV tại nồng độ 5 % Co, tương ứng tăng 0,107 eV, nguyên nhân là do sự kết hợp giữa hiệu ứng lượng tử với biến dạng mạng và thay đổi cấu trúc vùng năng lượng. Về điện, điện trở suất bề mặt giảm từ 10,23 kΩ/sq đối với mẫu không pha tạp xuống 1,55 kΩ/sq ở nồng độ pha tạp 5 % Co, cho thấy khả năng dẫn điện được cải thiện đáng kể. Kết quả này khẳng định vai trò kép của việc pha tạp Co trong CuO vừa điều chỉnh được cấu trúc vùng năng lượng, vừa nâng cao khả năng vận chuyển hạt tải, mở ra hướng chế tạo vật liệu oxit bán dẫn loại p chi phí thấp cho các ứng dụng linh kiện quang - điện tử, cảm biến khí và transistor màng mỏng.

Lời cảm ơn: Nghiên cứu này được tài trợ từ đề tài Khoa học Công nghệ mã số QG.25.12, Đại học Quốc gia Hà Nội.

Tài liệu tham khảo

1. D.K. Chavan, IOSR Journal of Applied Physics (IOSR-JAP), 10(4), 27-29 (2018).
2. H. He, Solution Processed Metal Oxide Thin Films for Electronic Applications, Elsevier, Amsterdam (2020).
3. H. Raebiger, S. Lany, A. Zunger, Physical Review B, 76(4), 045209 (2007).
4. V. Ponnarasan, A. Krishnan, International Journal of Nanoscience, 16(2), 1650031 (2017).
5. S. Rehman, M.A. Khan, M.M. Rahman, Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 33(8), 5224-5236 (2022).
6. M.M.H. Babu, J. Podder, R.R. Tofa, L. Ali, Surfaces and Interfaces, 25, 101269 (2021).
7. J. Reker, T. Meyers, F.F. Vidor, U. Hilleringmann, Proceedings of SPIE - Fifth Conference on Sensors, MEMS, and Electro-Optic Systems, South Africa 1104312 (2019).
8. S. Kanwal, M.T. Khan, N. Mehboob, M. Amami, A. Zaman, ACS Omega, 7(36), 32184-32193 (2022).
9. R.V. Vijayalakshmi, G. Saravanan, P.P. Kumar K. Ravichandran, AIP Conference Proceedings, International Conference on Advanced Nanomaterials and Nanotechnology, 1953(1), 030160 (2018).
10. S.P. Kamble, V.D. Mote, Solid State Sciences, 95, 105936 (2019).
11. H. Zhou, D. Yi, Z. Yu, L. Xiao, J. Li, Thin Solid Films, 515(17), 6909-6914 (2007).
12. U.S. Rai, L. Singh, K.D. Mandal, N.B. Singh, Nanoscience Technology, 1(2), 1-17 (2014).
13. M. Dhaouadi, M. Jlassi, I. Sta, I.B. Miled, G. Mousdis, M. Kompitsas và W. Dimassi, American Journal of Physics Applications, 6(2), 43-50 (2018).
14. Y.-F. Lim, C.S. Chua, C.J.J. Lee và D. Chi, Physical Chemistry Chemical Physics, 16(47), 25928-25934 (2014).
15. H.S. Nalwa, Journal of Nanoscience and Nanotechnology , 1(1), 1-25 (2001).
16. M. Kaur, H. Singh, G. Sharma và N. Kumar, Journal of Crystal Growth, 289, 670-675 (2006).
17. N. Hoa, N. Dung, A. Fujiwara, B. Trinh, Thin Solid Films, 660, 819-823 (2018).
18. S. Rehman, A. Mumtaz và S. Hasanain, Journal of Nanoparticle Research, 13(6), 2497-2507 (2010).
19. S. Saleem et al., Journal of Sol-Gel Science and Technology, 113, 213-224 (2025).
20. H.Z. Asl và S.M. Rozati, Journal of Electronic Materials, 49(2), 1534-1540 (2019).

NGHIÊN CỨU ẢNH HƯỞNG CỦA QUÁ TRÌNH PHA TẠP Er^{3+} LÊN HÌNH THÁI VÀ CẤU TRÚC CỦA $NaYF_4$ TỔNG HỢP BẰNG PHƯƠNG PHÁP THỦY NHIỆT

Ngụy Phan Tín[1,*], Dương Thành Đạt[1], Ngô Hải Đăng[2], Mai Hồng Hạnh[3], Nguyễn Ngọc Trung[1]

[1]Khoa Vật lý Kỹ thuật, Đại học Bách khoa Hà Nội, Số 01 Đại Cồ Việt, Bạch Mai, Hà Nội
[2]Khoa Khoa học Ứng dụng, Trường Đại học Sư Phạm Kỹ thuật Thành phố Hồ Chí Minh, Thành phố Hồ Chí Minh
[3]Khoa Điện tử Viễn thông, Trường Đại học Công nghệ, Đại học Quốc gia Hà Nội, Hà Nội

*Email: tin.nguyphan@hust.edu.vn

Tóm tắt:

Trong nghiên cứu này, nhóm nghiên cứu tập trung vào việc nghiên cứu ảnh hưởng của quá trình pha tạp Er^{3+} lên hình thái và tính chất của vật liệu $NaYF_4$. Với mục đích này, các nồng độ Er^{3+} khác nhau đã được pha tạp vào tinh thể $NaYF_4$ trong quá trình tổng hợp. Trong thí nghiệm này, vật liệu $NaYF_4$:Er^{3+} đã được tổng hợp thông qua phương pháp thủy nhiệt sử dụng nước khử ion làm dung môi duy nhất. Sau đó, các kỹ thuật vật lý cho phép phân tích có hệ thống cấu trúc tinh thể và hình thái của $NaYF_4$ đã được tổng hợp. Phân tích nhiễu xạ tia X (XRD) cho thấy sự chuyển pha chịu ảnh hưởng của nồng độ Er^{3+}. Mức pha tạp cao đã ức chế nhẹ sự hình thành pha β tinh khiết của $NaYF_4$. Trong khi đó, phép đo kính hiển vi điện tử quét (SEM) cho thấy nồng độ Er^{3+} tăng dẫn đến những thay đổi đáng chú ý về hình thái hạt, bao gồm kích thước tinh thể và độ không đồng đều của bề mặt. Phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX) đã cho thấy sự phân bố đồng đều của các nguyên tố, chứng minh việc pha tạp Er^{3+} vào tinh thể NaYF4 đã thành công. Nghiên cứu này cung cấp một góc nhìn cụ thể về tác động của việc pha tạp Er^{3+} lên các đặc điểm cấu trúc của các hạt $NaYF_4$ được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt. Sự thay đổi về các đặc điểm cấu trúc này sẽ tác động lên việc ứng dụng phát quang và quang tử của vật liệu $NaYF_4$:Er^{3+}.

Từ khóa: $NaYF_4$, Pha tạp Er^{3+}, đất hiếm, quang phát quang.

GIỚI THIỆU

Vật liệu có khả năng phát quang là một nhóm vật liệu đặc biệt có thể phát ra ánh sáng khi được kích hoạt bởi các tác nhân bên ngoài như ánh sáng khả kiến, tia cực tím hoặc các tác nhân kích thích khác (nhiệt hoặc điện). Ánh sáng phát ra từ vật liệu nano phát quang có thể nằm trong dải bước sóng rộng, kéo dài từ vùng tử ngoại (UV) đến vùng cận hồng ngoại (NIR), phụ thuộc vào bản chất của vật liệu và loại ion pha tạp [1]. Nhờ đặc tính quang học ưu việt, nhiều loại vật liệu phát quang đã và đang thu hút được nhiều nhà khoa học nghiên cứu nhằm phục vụ các mục đích ứng dụng thực tiễn. Trong y học hiện đại, vật liệu phát quang được ứng dụng việc hỗ trợ chẩn đoán hình ảnh và điều trị các loại ung thư. Trong các ứng dụng này, các vật liệu có khả năng phát quang đóng vai trò như những đầu dò huỳnh quang hiệu quả, giúp nâng cao độ chính xác trong xác định vị trí tổn thương [2]. Không chỉ phát huy vai trò trong hình ảnh học y sinh, vật liệu phát quang còn được thiết kế với cấu trúc rỗng hoặc xốp, giúp tối ưu hóa khả năng tải và vận chuyển thuốc, mở ra tiềm năng lớn cho các hệ dẫn thuốc thông minh có kiểm soát, hướng đích chính xác đến mô bệnh. Ngoài lĩnh vực y học, tính chất phát quang cũng được khai thác hiệu quả trong ngành công nghệ hiển thị hiện đại. Cụ thể, các chấm lượng tử phát quang (quantum dots) đã được tích hợp vào các lớp màng mỏng trong màn hình tinh thể lỏng (LCD), giúp mở rộng dải màu hiển thị và đạt độ phủ màu vượt quá 90 %, mang lại hình ảnh sống động và trung thực hơn [3].

Một trong những vật liệu phát quang được tập trung nghiên cứu gần đây là vật liệu phát quang dựa trên việc pha tạp đất hiếm [4, 5]. Trong nghiên cứu này, vật liệu nền được lựa chọn là $NaYF_4$. Vật liệu gốc fluoride có khả năng hỗ trợ hiệu quả cho các ứng dụng quang học nhờ đặc tính cấu trúc ổn định và khả năng pha tạp linh hoạt. $NaYF_4$ tồn tại chủ yếu ở hai pha tinh thể đặc trưng, bao gồm cấu trúc lập phương (α-$NaYF_4$) và cấu trúc lập phương (β-$NaYF_4$). Trong số đó, pha β-$NaYF_4$ thường được đánh giá là vượt trội hơn về mặt ổn định nhiệt cũng như hiệu suất quang, nhờ trật tự sắp xếp ion trong mạng tinh tể tốt hơn. Chính vì vậy, dạng lục phương β thường là lựa chọn ưu tiên trong các nghiên cứu về vật liệu nano phát quang. Việc đưa các ion đất hiếm vào cấu trúc tinh thể của $NaYF_4$ sẽ làm thay đổi tính chất phát quang của vật liệu [6, 8].

Trong nghiên cứu này, nhóm tác giả tập trung nghiên cứu ảnh hưởng của quá trình pha tạp ion Er^{3+} vào mạng tinh thể của $NaYF_4$ lên tính chất của vật liệu. Sự hiện diện của nguyên tố Er trong cấu trúc của $NaYF_4$ đóng vai trò là tác nhân phát quang chính, góp phần tạo nên khả năng phát xạ huỳnh quang mạnh khi có kích thích phù hợp. Trong đó, sự ổn định về hình thái và cấu trúc của vật liệu nền $NaYF_4$ đóng vai trò quan trọng cho tính chất quang của vật liệu. Do đó, việc nghiên cứu ảnh hưởng của quá trình pha tạp Er^{3+} lên hình thái và cấu trúc của $NaYF_4$ có ý nghĩa quan trọng trong việc nghiên cứu tính chất quang của vật liệu sau này.

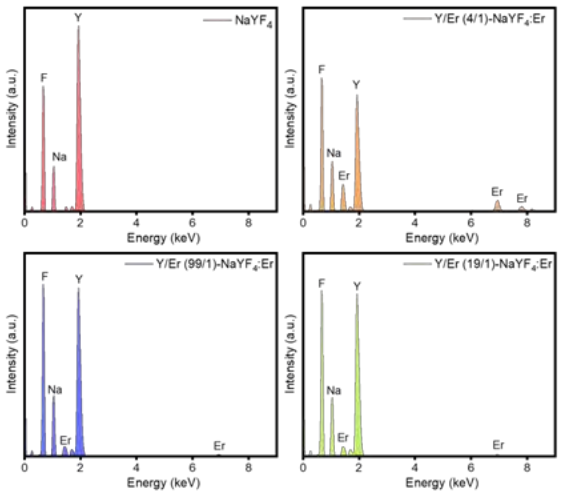
THỰC NGHIỆM

Vật liệu $NaYF_4$ pha tạp Er^{3+} được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt từ các hóa chất: Sodium chloride, Yttrium chloride hexahydreate, Ammonium fluoride, Triacetat erbium tetrahydrat, cồn tinh khiết, nước đề ion. Các hóa chất được mua từ hãng Aladdin, Trung Quốc và sử dụng mà không cần tinh chế thêm. Bột $NaYF_4$: Er^{3+} được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt qua 2 giai đoạn. Giai đoạn một các muối tiền chất được hòa tan trong nước đề ion sau khi khuấy đều trong 30 phút ở nhiệt độ phòng. Sau đó các dung dịch được trộn với nhau và khuấy với tốc độ ổn định trong 30 phút trước khi được đem đi thủy nhiệt tại 180 °C trong 36 giờ. Sau đó, sản phẩm được lọc rửa kết tủa và sấy khô. Vật liệu thu được sau đó được đem đi phân tích hình thái và cấu trúc thông qua các phép phân tích vật lý.

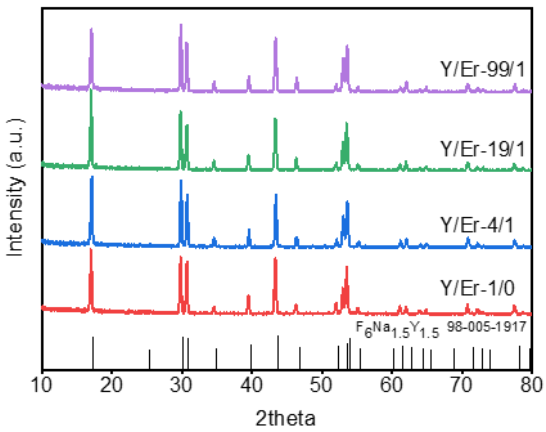
KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Phương pháp phân tích phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX) được sử dụng để xác định các thành phần nguyên tố hóa học có trong các mẫu đã tổng hợp. Kết quả phân tích được biểu diễn trong Hình 1 cho thấy chỉ có sự xuất hiện của các đỉnh năng lượng đặc trưng ứng với các nguyên tố Na, Y, và F trong mẫu thuần. Điều này chứng tỏ, quá trình tổng hợp và lọc rửa mẫu không xảy ra hiện tượng nhiễm tạp. Khi pha tạp thêm nguyên tố Er, phổ EDX xuất hiện thêm các đỉnh phổ ứng với nguyên tố này. Với các nồng độ nguyên tố Er khác nhau, thì cường độ đỉnh phổ sẽ thay đổi. Nồng độ pha tạp càng cao cường độ đỉnh phổ càng lớn và rõ nét.

Cấu trúc mạng tinh thể của vật liệu được khảo sát bằng phương pháp đo phổ nhiễu xạ tia X (XRD). Kết quả đo được thể hiện trong Hình 2. Trong tất cả các mẫu, đỉnh nhiễu xạ thu được đều tương ứng với cấu trúc mạng tinh thể lục giác của β-$NaYF_4$ có mã tham chiếu ICSD 98-005-1917. Trong đó, các đỉnh ở 17,297°, 30,194°, 30,943° và 43,780° tương ứng với các mặt (010), (110), (011) và (021) thể hiện cấu trúc lục giác của mạng. Ngoài ra, ở giản đồ XRD của mẫu không thấy xuất hiện các đỉnh lạ của tạp chất khác. Do đó, vật liệu $NaYF_4$:Er^{3+} kết tinh tinh thể có cấu trúc đơn pha β-NaYF4 (pha lục giác) [9, 10]. Quá trình pha tạp Er^{3+}với nồng độ trong dải khảo sát không làm thay đổi pha tinh thể của $NaYF_4$.



Hình 1. Phổ tán sắc năng lượng tia X của các mẫu NaYF4 pha tạp nồng độ Ce khác nhau



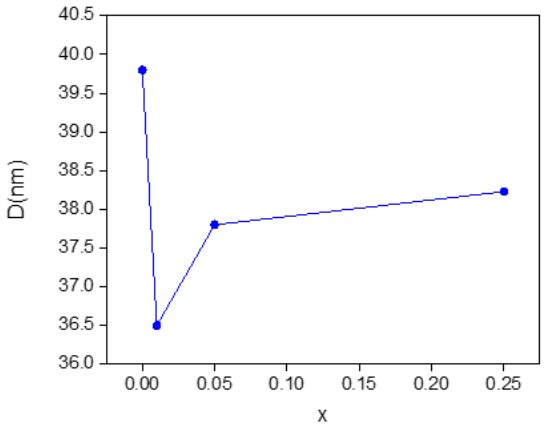
Hình 2. Phổ nhiễu xạ tia X của các mẫu NaYF4 pha tạp nồng độ Ce khác nhau

Dựa trên kết quả XRD, kích thước tinh thể của mẫu có thể được xác định thông qua công thức Scherrer với hằng số k = 1, λ = 0,15406 nm. Chi tiết kích thước tinh thể được biểu diễn trong Bảng 1. Kích thước tinh thể có sự thay đổi giữa các mẫu. Tuy nhiên, các mẫu có pha tạp đều có kích thước tinh thể nhỏ hơn so với mẫu thuần $NaYF_4$. Dựa trên đồ thị mô tả mối tương quan giữa kích thước tinh thể và nồng độ pha tạp Er^{3+}, xu hướng thay đổi kích thước tinh thể không tuyến tính với xu hướng thay

đổi tỷ lệ pha tạp. Sự thay đổi phi tuyến tính này có thể được giải thích bởi sự cạnh tranh giữa hai quá trình chính xảy ra trong quá trình pha tạp: quá trình tạo hạt tăng lên khi có mặt ion Er^{3+} và quá trình phát triển tinh thể bị ảnh hưởng bởi mức độ rối loạn và biến dạng trong mạng [11-13]. Khi nồng độ ion pha tạp vượt quá ngưỡng dung nạp của mạng tinh thể, sự kết tinh bị ức chế, từ đó làm giảm kích thước tinh thể. Như vậy, hàm lượng pha tạp ảnh hưởng đáng kể đến cấu trúc của vật liệu, và cần được tối ưu hóa để đảm bảo sự phát triển tinh thể tốt mà vẫn duy trì hiệu quả pha tạp cần thiết cho tính chất quang học mong muốn.

Bảng 1. Kích thước tinh thể trung bình của $NaYF_4$: Er^{3+} pha tạp Er là x

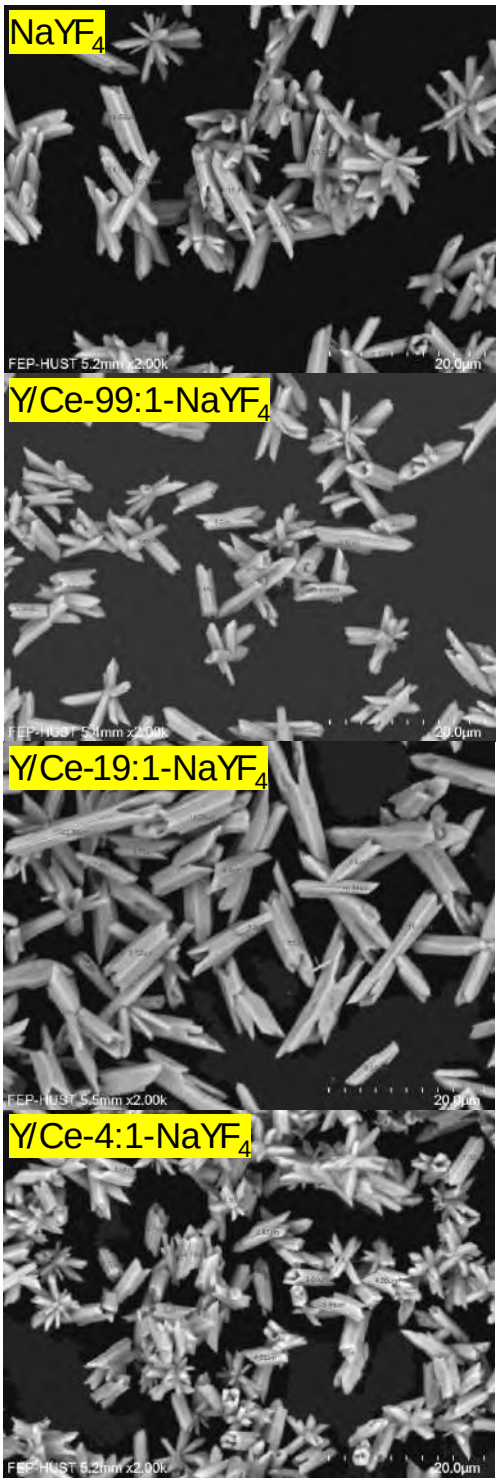
Tỷ lệ pha tạp Y/Er	x	D(nm)
0	0	39,80
4/1	0,25	38,23
9/1	0,11	39,37
99/1	0,01	36,5



Hình 3.Mối tương quan giữa nồng độ pha tạp Er và kích thước tinh thể

Hình thái của các hạt tinh thể $NaYF_4$ được khảo sát bằng kính hiểm vi điện tử quét (SEM). Kết quả khảo sát được biểu diễn trong Hình 4. Hình ảnh SEM cho thấy tất cả các mẫu đều có dạng tinh thể là các thanh lăng trụ lục giác có kích thước cỡ micromét với bề mặt nhẵn. Đây là hình thái tinh thể đặc trưng của β-$NaYF_4$. Ở hai đầu của thanh tinh thể trong các mẫu có xuất hiện những đường nứt vỡ. Điều này có thể được giải thích là do sự phát triển tinh thể theo các định hướng khác nhau trong quá trình thủy nhiệt gây ra các sai hỏng bề mặt của của tinh thể vật liệu.

Từ ảnh chụp SEM, ta có thể đo được kích thước các thanh tinh thể $NaYF_4$. Nhìn chung, các thanh tinh thể có chiều dài dao động từ khoảng 5-20 μm, với chiều dài trung bình trong mỗi mẫu được thể hiện trong Bảng 2. Có thể thấy, ở nồng độ pha tạp của mẫu Y/Er (19/1)-$NaYF_4$:Er^{3+}, kích thước của thanh là lớn nhất, trung bình từ 11,3-12,0 μm. Điều này cho thấy pha tạp Er^{3+} thay cho Y^{3+} vào mạng tinh thể theo tỷ lệ khoảng 20 % là tỷ lệ tối ưu cho sự hình thành tinh thể $NaYF_4$.



Hình 4. Ảnh SEM của các mẫu NaYF4 pha tạp các nồng độ Er khác nhau

Bảng 2. Kích thước thanh trung bình của các mẫu $NaYF_4$ pha tạp Er^{3+} ở các nồng độ khác nhau

Mẫu	Kích thước thanh trung bình (µm)
$NaYF_4$	9,16
$NaYF_4$:Er^{3+}-4/1	5,39
$NaYF_4$:Er^{3+}-19/1	12,03
$NaYF_4$:Er^{3+} -99/1	8,08

Trong khi đó, với mẫu $NaYF_4$ thuần không pha tạp, ta thấy các tinh thể có hình dạng khá dài, kích thước trung bình trong khoảng 3-12 µm (kích thước tương đối dựa trên ImageJ). Một phần các thanh có xu hướng cụm lại thành cấu trúc hình sao. Ở tỷ lệ pha tạp Y/Er:4/1, các tinh thể có xu hướng ngắn hơn, co cụm lại với nhau, kích thước trung bình ~2-7 µm. So với tỷ lệ 4/1, tỷ lệ Y/Er:19/1, kích thước biến đổi khá lớn trong dải rộng từ 4-22 µm. Các thanh có xu hướng tách rời và ít co cụm lại với nhau. Sau đó, với tỉ lệ Y/Er:99/1, kích thước trung bình giảm xuống trong khoảng 2-10 µm. Đồng thời, hầu hết các thanh có xu hướng cụm với nhau tạo thành hình thái dạng sao cánh ngắn. Như vậy, quá trình pha tạp nguyên tố Er vào tinh thể $NaYF_4$ đã dẫn đến sự thay đổi về hình thái cấu trúc và kích thước micro của tinh thể [14].

KẾT LUẬN

Ảnh hưởng của quá trình pha tạp Er^{3+} lên hình thái và cấu trúc của $NaYF_4$ đã được nghiên cứu và phân tích thông qua các phép phân tích SEM, XRD, EDX và UV-Vis. Ảnh SEM cho thấy quá trình pha tạp ảnh hưởng sự kết tụ các thanh tinh thể. Mẫu pha tạp Er^{+} ở nồng độ cao khiến cho các thanh tinh thể $NaYF_4$ có xu hướng phân tán. Trong khi đó, phép phân tích XRD xác nhận tất cả mẫu đều giữ được pha anatase. Quá trình pha tạp Er^{3+} trong dải khảo sát không gây nên sự chuyển pha của $NaYF_4$. Tuy nhiên, dựa trên kết quả XRD kết hợp phép phân tích Scherrer, sự xuất hiện của Er^{3+} làm thay đổi kích thước tinh thể của $NaYF_4$. Kết quả này cho thấy việc pha tạp Er^{3+} vào $NaYF_4$ ảnh hưởng mạnh lên hình thái cấu trúc kích thước micro của $NaYF_4$.

Lời cảm ơn: Công trình này được thực hiện với sự hỗ trợ của Đề tài T2023-PC-085, Đại học Bách khoa Hà Nội.

Tài liệu tham khảo

1 Y. Li, M. Gecevicius, J. Qiu, Chem Soc Rev 2016, 45, 2090.

2 J. Liu, T. Lécuyer, J. Seguin, N. Mignet, D. Scherman, B. Viana, C. Richard, Adv Drug Deliv Rev 2019, 138, 193.

3 M.A. Triana, E.-L. Hsiang, C. Zhang, Y. Dong, S.-T. Wu, ACS Energy Lett 2022, 7, 1001.

4 M. Jain, P. Singh, in Rare-Earth-Activated Phosphors, Elsevier, 2022, pp. 339–362.

5 B. Li, F. Tian, X. Cui, B. Xiang, H. Zhao, H. Zhang, D. Wang, J. Li, X. Wang, X. Fang, M. Qiu, D. Wang, Review for Rare-Earth-Modified Perovskite Materials and Optoelectronic Applications, MDPI, 2022.

6 S.K. Barik, A. Senapati, S. Balakrishnan, K. Ananthasivan, Progress in Nuclear Energy 2022, 152.

7 A. Mikolajczyk, E. Wyrzykowska, P. Mazierski, T. Grzyb, Z. Wei, E. Kowalska, P. N. A. Caicedo, A. Zaleska-Medynska, T. Puzyn, J. Nadolna, Applied Catalysis B: Environment and Energy 2024, 346, 123744.

8 N.A. Bogachev, A.A. Betina, T.S. Bulatova, V.G. Nosov, S.S. Kolesnik, I.I. Tumkin, M.N. Ryazantsev, M. Yu. Skripkin, A.S. Mereshchenko, Nanomaterials 2022, 12, 2972.

9 D.F. Wang, X.D. Zhang, Y.J. Liu, C.Y. Wu, C.S. Zhang, C.C. Wei, Y. Zhao, Chinese Physics B 2013, 22.

10 B. Jiang, X. Wang, J Alloys Compd 2020, 831.

11 A. Worayingyong, S. Sang-urai, M. F. Smith, S. Maensiri, S. Seraphin, Applied Physics A 2014, 117, 1191.

12 K. Wu, Z. Shi, X. Wang, J. Wang, Crystals (Basel) 2022, 12, 1094.

13 J. Tang, L. Chen, J. Li, Z. Wang, J. Zhang, L. Zhang, Y. Luo, X. Wang, Nanoscale 2015, 7, 14752.

14 D. Yuan, G. Shun Yi, G. M. Chow, J Mater Res 2009, 24, 2042.

PHÁT XẠ HUỲNH QUANG XANH LỤC VÀ ĐỎ ĐẬM CỦA VẬT LIỆU $CaAl_4O_7$ ĐỒNG PHA TẠP ION Mn^{2+}, Cr^{3+}

Nguyễn Văn Quang*, Mai Xuân Dũng, Đặng Thị Thu Huyền, Nguyễn Thị Hạnh, Hoàng Quang Bắc, Chu Anh Vân

Khoa Hóa học, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội 2, Số 32 Nguyễn Văn Linh, Xuân Hòa, tỉnh Phú Thọ

*Email: nguyenvanquang83@hpu2.edu.vn

Tóm tắt:

Trong nghiên cứu này, chúng tôi tổng hợp thành công vật liệu phát quang $CaAl_4O_7$ đồng pha tạp ion Mn^{2+} và Cr^{3+} bằng phương pháp phản ứng sol-gel. Đặc trưng cấu trúc tinh thể được xác định thông qua phổ nhiễu xạ tia X (XRD), cho thấy vật liệu thu được có cấu trúc tinh thể đơn nghiêng và đơn pha với độ kết tinh cao. Hình thái bề mặt vật liệu. Kết quả đo phổ huỳnh quang chỉ ra rằng, vật liệu $CaAl_4O_7$:Mn^{2+}, Cr^{3+} cho phát xạ đồng thời vùng ánh sáng xanh lục và đỏ đậm ở bước sóng 565 nm đặc trưng của ion Mn^{2+} và 693 nm đặc trưng của ion Cr^{3+}. Chúng tôi nghiên cứu ảnh hưởng nồng độ Cr^{3+} đến tính chất quang của vật liệu khi thiêu kết ở nhiệt độ 1500 ^oC, kết quả cho thấy ở nồng độ pha tạp Cr^{3+} 0,3 % khi cố định nồng độ pha tạp Mn^{2+} 0,1 % cho cường độ phát xạ cao nhất.

Từ khóa: Vật liệu $CaAl_4O_7$, đồng pha tạp Mn^{2+}, Cr^{3+}, phát xạ xanh lục và đỏ đậm, phương pháp phản ứng sol-gel.

GIỚI THIỆU

Trong các mạng nền làm bột liệu huỳnh quang, $CaAl_4O_7$ là mạng nền có nhiều tính chất lý hóa ưu việt như độ trong suốt lớn và đặc biệt là có độ bền nhiệt/hóa học ổn định, thân thiện môi trường và nguồn cung cấp tiền chất ban đầu dồi dào [1-4]. Nó đang được sử dụng như mạng nền pha tạp các nguyên tố khác nhau nhằm ứng dụng trong các linh kiện điện - quang. Bột huỳnh quang $CaAl_4O_7$ pha tạp Cr^{3+} ($CaAl_4O_7$:Cr^{3+}) cho phát xạ mạnh trong vùng ánh sáng đỏ đậm (~700 nm) và hấp thụ trong vùng bước sóng 400-460 nm [3, 5, 6]. Ngoài ra, ion Mn^{2+} cho phát xạ vùng ánh sáng xanh lục với bước sóng trải dài từ 500-565 nm, đây là vùng phát xạ tương tự bột thương mại YAG:Ce. Đây là các đặc tính quan trọng trong chế tạo các đèn LED phát xạ đỏ chuyên dụng cho nông nghiệp hoặc chế tạo LED ánh sáng trăng có chỉ số hoàn màu (CRI) cao. Đã có công bố về vật liệu $CaAl_4O_7$ pha tạp Cr^{3+} hoặc $CaAl_4O_7$ pha tạp Mn^{4+}; tuy nhiên sự phát xạ đồng thời của ion Mn^{2+} và Cr^{3+} trong mạng nền $CaAl_4O_7$ chưa được đề cập trong các công bố trước đây.

Trong nghiên cứu này, chúng tôi sử dụng phương pháp sol-gel với quy trình đơn giản, độ lặp cao chế tạo vật liệu $CaAl_4O_7$ đồng pha tạp Mn^{2+}, Cr^{3+}. Sau đó, nghiên cứu cấu trúc tinh thể, hình thái bề mặt và tính chất quang của vật liệu chế tạo được.

THỰC NGHIỆM

Vật liệu huỳnh quang $CaAl_4O_7$:xCr^{3+} (trong đó x = 0,1 %; 0,3 %; 0,5 %; 0,7 %; 1,0 % và 1,5 %) được tổng hợp bằng phương pháp sol-gel. Các hóa chất sử dụng gồm: $Ca(NO_3)_2.4H_2O$ (99,9 %), $Al(NO_3)_3.9H_2O$ (99,9 %), Citric Acid ($C_6H_8O_7.H_2O$; 99,5 %) và $Cr(NO_3)_3.9H_2O$ (99,9 %) đã được hòa tan trong nước cất 2 lần. Lấy lượng $Ca(NO_3)_2.4H_2O$, $Al(NO_3)_3.9H_2O$ (99,9 %) và citric acid theo các tỉ lệ đã được tính toán, sau đó hóa tan các hóa chất bằng nước cất 2 lần và thêm vào lượng dung dịch $Mn(NO_3)_2$, $Cr(NO_3)_3$. Sau đó, khuấy từ gia nhiệt ở 80^oC trong 3 giờ thu được gel ướt. Gel ướt tiếp tục được sấy ở nhiệt độ 180 ^oC trong 5 giờ thu được mẫu khô, sau đó tiến hành nung thiêu kết mẫu ở nhiệt độ 1500 ^oC, 5 giờ trong không khí thu được vật liệu. Lượng các tiền chất được chỉ ra ở Bảng 1.

Bảng 1: Lượng các tiền chất ban đầu

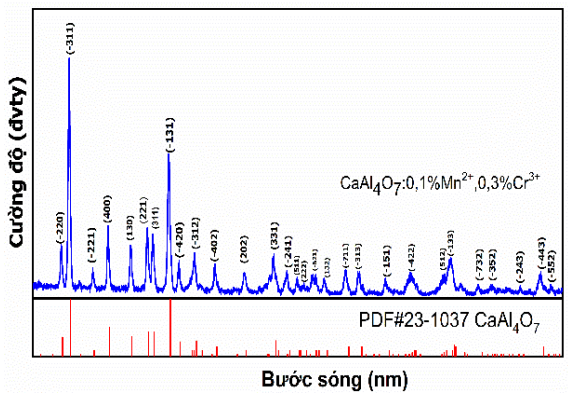
	$Ca(NO_3)_2$. $4H_2O$ (g)	$Al(NO_3)_3$. $9H_2O$ (g)	$Mn(NO_3)_2$ 1 M; µL	$Cr(NO_3)_3$ 1 M; µL
Mn0,1Cr0,1	1,7	10,482	28	28
Mn0,1Cr0,3	1,7	10,461	28	84
Mn0,1Cr0,5	1,7	10,44	28	140
Mn0,1Cr0,7	1,7	10,419	28	196
Mn0,1Cr1,0	1,7	10,3888	28	280

Vật liệu sau khi chế tạo được khảo sát cấu trúc tinh thể bằng phép đo nhiễu xạ tia X trên thiết bị D8 Advance với bức xạ Cu - Kα tại λ = 1.5406 Å. Nghiên cứu hình thái bề mặt của vật liệu được quan sát trên kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FESEM) trên thiết bị JSM 7600F, JEOL. Các tính chất quang của vật liệu được khảo sát bằng phương pháp đo phổ huỳnh quang (PL) và phổ kích thích

huỳnh quang (PLE) trên hệ đo NanoLog, Horiba có nguồn kích thích là đèn Xenon với công suất 450 W.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

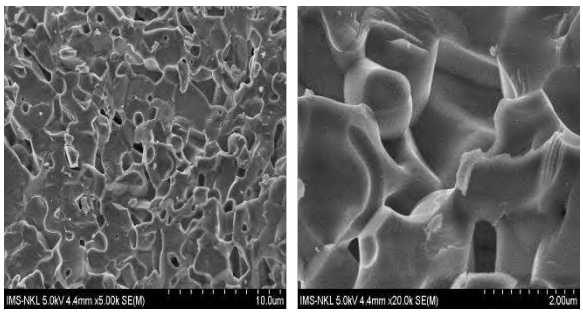
Mỗi mạng nền với cấu trúc tinh thể khác nhau sẽ ảnh hưởng đến trường tinh thể lên các tâm phát xạ khác nhau. Cấu trúc tinh thể của của vật liệu $CaAl_4O_7$ đồng pha tạp Mn^{2+} và Cr^{3+} tổng hợp bằng phương pháp sol-gel kết hợp với thiêu kết ở 1500 ^oC, 5 giờ được thể hiện ở Hình 1. Kết quả nhận được Hình 1 cho thấy ở nhiệt độ thiêu kết này vật liệu đơn pha và có chất lượng tinh thể tốt. Cụ thể, các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng ở góc 2θ = 24,9^o; 25,7^o; 27,81^o; 29,15^o; 31,29^o; 32,73^o; 33,13^o; 34,62^o; 35,52^o; 36,92^o; 38,76^o; 41,4^o; 44,08^o; 45,18^o; 46,15^o; 46,76^o; 47,49^o; 48,58^o; 50,54^o; 51,62; 54,07^o; 56,38^o; 59,91^o; 60,89^o; 62,34^o; 63,56^o; 66,24^o; 68,07^o; 68,92^o tương ứng với các mặt phẳng (-220), (-311), (-221), (400), (130), (221), (311), (-131), (-420), (-312), (-402), (202), (331), (-241), (511), (222), (-621), (132), (-711), (-313), (-151), (-422), (512), (-133), (-732), (-352), (-243), (-443), (-552) đặc trưng cho cấu trúc tinh thể đơn nghiêng Monoclinic, C2/c(15) của vật liệu $CaAl_4O_7$ (theo thẻ chuẩn JCPDS số PDF#23-1037). Ngoài ra, các đỉnh nhiễu xạ có sự dịch về góc 2θ nhỏ, do sự thay thế ion Cr^{3+} bán kính lớn vào ion Al^{3+} bán kính nhỏ trong mạng nền [3].



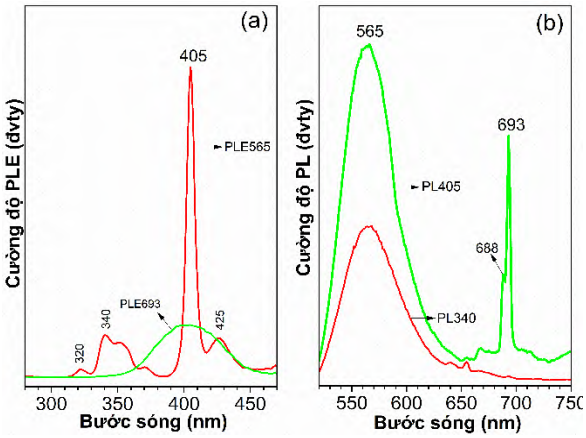
Hình 1: Cấu trúc tinh thể của vật liệu $CaAl_4O_7$: 0,1%Mn^{2+};0,3%Cr^{3+} thiêu kết 1500 ^oC, 5 giờ trong không khí

Hình thái bề mặt của vật liệu của vật liệu hiển thị ở Hình 2. Kết quả Hình 2 cho thấy các hạt được quan sát có ranh giới phân biệt rõ ràng, kích thước hạt ~0,5-2 µm.

Phổ huỳnh quang và phổ kích thích huỳnh quang của vật liệu $CaAl_4O_7$:0,1 %Mn^{2+}; 0,3 %Cr^{3+} thiêu kết 1500 ^oC, 5 giờ trong không khí được thể hiện Hình 3.



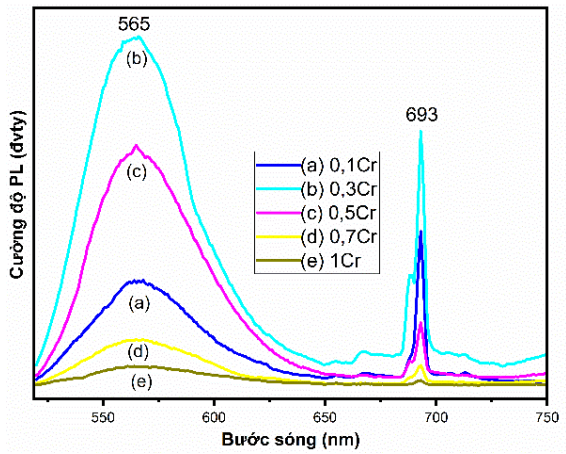
Hình 2: Hình thái bề mặt của vật liệu $CaAl_4O_7$: 0,1%Mn^{2+};0,3%Cr^{3+} thiêu kết 1500 ^oC, 5 giờ trong không khí



Hình 3: (a) Phổ kích thích huỳnh quang quan sát ở bước sóng 565 nm và 693nm; (b) Phổ phát xạ được kích thích bởi bước sóng 340 nm và 405 nm của vật liệu $CaAl_4O_7$:0,1 %Mn^{2+}; 0,3 %Cr^{3+} thiêu kết 1500 ^oC, 5 giờ trong không khí

Kết quả Hình 3a, khi quan sát phổ kích thích huỳnh quang khi đo ở bước sóng 565 nm, vật liệu hấp thụ từ vùng UV đến vùng blue (320-450 nm), đạt cực đại ở bước sóng 405 nm, đỉnh hấp thụ này là do chuyển mức năng lượng $^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$ của ion Cr^{3+} gây ra [7]. Ngoài ra, còn hấp thụ yếu hơn ở các đỉnh 320 nm, 340 nm và 425 nm; đỉnh 320 nm do sự chuyển dời năng lượng $^6A_1$ (S) → ^{4}E (D) đỉnh hấp thụ 340 nm và 425 nm là do sự chuyển dời năng tượng $^6A_1$ (S) → $^4T_2$ (D) trong ion Mn^{2+} [8]. Quan sát phổ kích thích huỳnh quang khi đo ở bước sóng 693 nm, vật liệu hấp thụ từ 350-450 nm và đạt cực đại ở bước sóng 405 nm, kết quả cho thấy có sự khác với $CaAl_4O_7$:Cr^{3+} hấp thụ cả vùng 405 nm và vùng 555 nm [3] điều này có thể giải thích do ảnh hưởng của ion Mn^{2+} (phát xạ đỉnh cực đại 565 nm) [9, 10]. Phổ huỳnh quang kích thích ở bước sóng 405 nm cho vùng phát xạ rộng từ 520 nm đến 730 nm và đạt cực đại ở 2 đỉnh là 565 nm (ánh sáng màu xanh lục) và 693 nm (ánh sáng đỏ đậm). Dải phát xạ rộng từ 520-650 nm có thể được quy cho quá trình chuyển dời bị cấm spin của ion Mn^{2+} từ

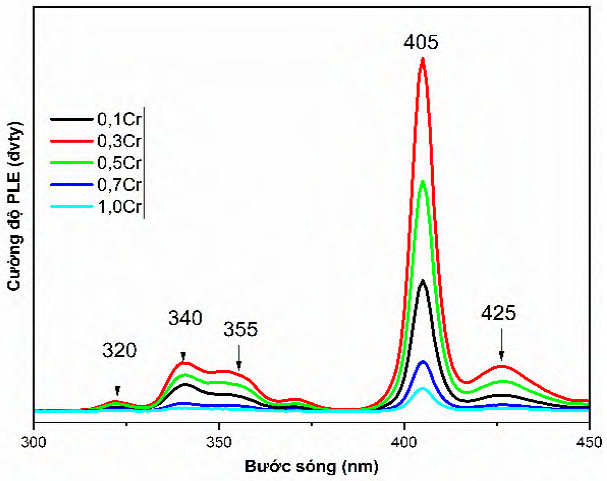
mức kích thích thấp nhất $^4T_1g(^4G)$ xuống trạng thái cơ bản $^6A_1g(^6S)$ [9, 11], vùng phát xạ 640-730 nm gây ra bởi các chuyển dời $^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$ và $^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ trong ion Cr^{3+} phối trí bát diện [3, 12]. Đỉnh phát xạ 565 nm là do chuyển từ trạng thái thấp nhất ($^4T_1$) sang trạng thái cơ bản ($^6A_1$) trong $3d^5$ đa tạp của ion Mn^{2+} [5, 6, 9, 13]; đỉnh phát xạ 693 nm là do sự chuyển điện tử từ trạng thái ^2E về trạng thái $^4A_2$ của ion Cr^{3+} trong mạng nền $CaAl_4O_7$ [3, 7]. Ngoài ra, còn đỉnh phát xạ cường độ yếu 688 nm được gắn với sự chuyển mức năng lượng $^4A_2 \rightarrow {}^2T_2$ [3]. Phổ huỳnh quang khi kích thích bằng bước sóng 340 nm chỉ quan sát vùng phát xạ 520-650 nm và cực đại ở bước sóng 565 nm là do chuyển dời bị cấm spin của ion Mn^{2+} từ mức kích thích thấp nhất $^4T_1g(^4G)$ xuống trạng thái cơ bản $^6A_1g(^6S)$ [9, 11].



Hình 4: Phổ phát xạ của vật liệu $CaAl_4O_7$ đồng pha tạp 0,1 %Mn^{2+},x %Cr^{3+} (x = 0,1-1) thiêu kết 1500 ^oC, 5 giờ trong không khí kích bởi bước sóng 405 nm

Ảnh hưởng của nồng độ Cr^{3+} đến tính chất quang của vật liệu $CaAl_4O_7$ đồng pha tạp Mn^{2+}, Cr^{3+} được nghiên cứu. Kết quả thể hiện trên Hình 4. Kết quả nhận được Hình 4, cho thấy khi thay đổi nồng độ Cr^{3+} thì hình dáng phổ quan sát được không có sự thay đổi, tuy nhiên cường độ có sự thay đổi rõ rệt. Khi nồng độ Cr^{3+} tăng từ 0,1-0,3 % thì cường độ huỳnh quang tăng; nồng độ Cr^{3+} tăng thì cường độ huỳnh quang có khuynh hướng giảm và gần như dập tắt ở cả hai vùng ở nồng độ Cr^{3+} 1 %. Điều này được giải thích ở khi tăng nồng độ Cr^{3+} thì tâm phát quang tăng nên cường độ phát xạ đỉnh 693 nm tăng; đỉnh 565 nm tăng là do truyền năng lượng ion Cr^{3+} đến Mn^{2+} [14]. Tuy nhiên khi nồng độ Cr^{3+} tăng cao dẫn đến sự truyền năng lượng giữa các ion Cr^{3+}-Cr^{3+} làm tăng trạng thái không phát xạ, ngoài ra nồng độ ion pha tạp tăng cao làm tăng số lượng khuyết tật → gia tăng mất năng lượng phi bức xạ [15]. Từ kết quả này cho thấy, cường độ phát xạ cực đại khi nồng độ Cr^{3+} pha tạp 0,3%.

Để thêm củng cố ảnh hưởng nồng độ chúng tôi đo phổ kích thích huỳnh quang của vật liệu $CaAl_4O_7$ đồng pha tạp 0,1%Mn^{2+},x%Cr^{3+} (x= 0,1-1) thiêu kết 1500 ^oC, 5 giờ trong không khí quan sát ở bước sóng 565 nm. Kết quả nhận được hình 5 cũng tương đồng với phổ phát xạ huỳnh quang ở hình 4. Hình dạng phổ cũng không có sự thay đổi, tuy nhiên nồng độ Cr^{3+} thay đổi cường độ có sự thay đổi rõ rệt. Khi nồng độ Cr^{3+} tăng 0,1%-0,3% cường độ hấp thụ tăng, nồng độ Cr^{3+} tiếp tục tăng cường độ hấp thụ giảm, và gần như không hấp thụ ở nồng độ pha tạp 1%. Kết quả này thêm khẳng định kết quả đồng nhất khi thay đổi nồng độ pha tạp Cr^{3+}.



Hình 5: Phổ hấp thụ của vật liệu $CaAl_4O_7$ đồng pha tạp 0,1%Mn^{2+},x%Cr^{3+} (x= 0,1-1) thiêu kết 1500 ^oC, 5 giờ trong không khí kích quan sát ở bước sóng 565 nm.

KẾT LUẬN

Chúng tôi đã chế tạo thành công vật liệu $CaAl_4O_7$ đồng pha tạp ion Mn^{2+}, Cr^{3+} bằng phương pháp sol-gel với quy trình đơn giản. Vật liệu chế tạo được cấu trúc tinh thể đơn pha, kích thước hạt 0,5-2 µm. Vật liệu huỳnh quang $CaAl_4O_7$ đồng pha tạp Mn^{2+},Cr^{3+} cho phát xạ đồng thời hai vùng xanh lục và đỏ đậm. Nghiên cứu ảnh hưởng nồng độ pha tạp Cr^{3+} đến tính chất quang của vật liệu, vật liệu phát xạ mạnh nhất khi nồng độ Cr^{3+} 0,3 % khi cố định nồng độ Mn^{2+} 0,1 %. Kết quả nhận được cho thấy vật liệu có thể ứng dụng chế tạo LED đỏ đậm cho cây trồng hoặc chế tạo LED ánh sáng trắng có CRI cao khi dùng chip 405 nm.

Lời cảm ơn: Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển khoa học và công nghệ Quốc gia (NAFOSTED) trong đề tài mã số 104.03- 2023.45.

Tài liệu tham khảo

[1] S. X. Liu, et al., Optik (Stuttg.), 170, 178-184 (2018).

[2] J. Park, G. Kim, Y. J. Kim, Ceram. Int., 39 (Suppl.), S623-S626 (2013).

[3] L. Vasylechko, et al., Inorganics, 14, 67 (2024).

[4] N. T. Huyen, et al., ACS Appl. Electron. Mater., 4, 4322-4331 (2022).

[5] L. M. Träger, et al., Angew. Chem. Int. Ed., 62, e202309212 (2023).

[6] E. Leysour de Rohello, et al., Open Ceram., 7, 100157 (2021).

[7] N. V. Quang, et al., Dalton Trans., 50, 12570-12582 (2021).

[8] Z. Cui, et al., ChemistrySelect, 6, 10554-10560 (2021).

[9] E. Song, et al., Adv. Opt. Mater., 4, 798-806 (2016).

[10] M. H. Aleinawi, et al., Mater. Chem. Phys., 329, 130016 (2025).

[11] S. Adachi, J. Lumin., 263, 119993 (2023).

[12] V. Stadnik, et al., Inorganics, 9, 289 (2021).

[13] G. Li, et al., J. Mater. Chem., 21, 13334-13344 (2011).

[14] X. Y. Xin, et al., Ceram. Int., Vol: 50, 43373-43382 (2024).

[15] K. Vini, K. M. Nissamudeen, Z. Naturforsch. A, 75, 357-371 (2020).

PHÁT TRIỂN HỆ THỐNG GIÁM SÁT HOẠT ĐỘNG CỦA TẤM PIN QUANG ĐIỆN SỬ DỤNG HỌC MÁY DỰA TRÊN DỮ LIỆU I-V KẾT HỢP ẢNH NHIỆT

Nguyễn Hữu Tráng, Hoàng Minh Trường, Lê Quang Linh, Hoàng Thùy Dương, Nguyễn Hoàng Thoan, Đặng Đức Dũng, Ngụy Phan Tín, Nguyễn Ngọc Trung*

Khoa Vật lý kỹ thuật, Đại học Bách khoa Hà Nội, Số 01 Đại Cồ Việt, Bạch Mai, Hà Nội

*Email: trung.nguyenngoc@hust.edu.vn

Tóm tắt:

Các nguồn năng lượng tái tạo như điện mặt trời đang là giải pháp thay thế hiệu quả để hạn chế việc sử dụng nhiên liệu hóa thạch và ô nhiễm môi trường. Các nhà máy điện mặt trời sử dụng số lượng lớn các môđun quang điện cần phải được kiểm tra và giám sát thường xuyên. Tuy nhiên, hệ thống này không thể kiểm tra được bằng các phương pháp truyền thống vì tốn nhiều thời gian, phải dừng sản xuất điện và yêu cầu phải có thiết bị đo lường của một phòng thí nghiệm tiêu chuẩn. Nghiên cứu này đề xuất một mô hình giám sát thông minh dựa trên cơ sở phân tích dữ liêu dòng điện - điện áp kết hợp với chụp ảnh nhiệt, thuật toán học máy và trí tuệ nhân tạo để phát hiện và cảnh báo các lỗi trong hệ thống quang điện theo thời gian thực. Mô hình học máy được ứng dụng để phát hiện điểm/vùng nóng bất thường, vết nứt hoặc suy giảm hiệu suất trên tấm pin quang điện. Phương pháp phân đoạn hình ảnh nhị phân với đầu vào là ảnh nhiệt hồng ngoại từ bề mặt của tấm PV và đầu ra là kết quả dự đoán có hay không điểm nhiệt bất thường cũng như vùng đánh dấu vị trí đó. Phần mềm huấn luyện học máy sẽ được tích hợp vào hệ thống giám sát thực tế để chẩn đoán và cảnh báo ngay khi phát hiện dấu hiệu lỗi của hệ thống PV theo thời gian thực.

Từ khóa: Học máy, pin quang điện, thuật toán chuẩn đoán, đặc trưng I-V, phát hiện hồng ngoại.

GIỚI THIỆU

Pin quang điện là thiết bị điện có thể chuyển hoá trực tiếp quang năng thành điện năng thông qua hiệu ứng quang điện để tạo ra năng lượng điện dưới dạng dòng điện một chiều. Dòng điện một chiều này được chuyển đổi (biến tần- inverter) thành dòng điện xoay chiều để đưa vào lưới điện [1]. Trong quá trình hoạt động, hệ thống quang điện có thể gặp sự cố bất thường gây ảnh hưởng đến hiệu suất và tuổi thọ. Các sự cố phổ biến có thể chia thành ba nhóm chính: lỗi tấm pin (lỗi điểm nóng, lỗi suy hao, lỗi che khuất, lỗi hở mạch, lỗi ngắn mạch,…), lỗi biến tần (lỗi phần mềm, lỗi phần cứng, lỗi mất đồng bộ lưới, lỗi quá áp/thấp áp DC, lỗi giao tiếp - communication faults), lỗi hệ thống điện (lỗi dây dẫn, lỗi tiếp địa, lỗi thiết bị bảo vệ, lỗi kết nối hệ thống lưu trữ),… [3].

Nhằm đảm bảo hệ thống quang điện (PV) vận hành hiệu quả, ổn định và năng suất cao, nhiều phương pháp giám sát - chẩn đoán đã được nghiên cứu và ứng dụng để phát hiện sớm lỗi tiềm ẩn, từ đó đề xuất biện pháp xử lý phù hợp. Hệ thống giám sát hiện đại có thể tích hợp đo đặc trưng I-V, ảnh nhiệt hồng ngoại, ảnh ánh sáng khả kiến và cảm biến môi trường, kết hợp trí tuệ nhân tạo (AI) để tự động phát hiện lỗi, tối ưu hóa sản xuất điện, giảm tổn thất và chi phí vận hành. Nghiên cứu này tổng quan các kỹ thuật phát hiện lỗi hiện có và đề xuất phương pháp kết hợp phân tích I-V, ảnh nhiệt hồng ngoại và học máy để nâng cao hiệu quả phát hiện lỗi trên môđun PV [2, 3, 5, 7, 9, 11-14]. Trong đó, kỹ thuật chụp ảnh nhiệt, camera hồng ngoại được sử dụng để thu nhận và hiển thị sự phân bố nhiệt độ (bức xạ hồng ngoại) trên bề mặt môđun PV. Kỹ thuật này giúp phát hiện sớm các điểm, khu vực có nhiệt độ bất thường, từ đó suy ra các lỗi tiềm ẩn như cell bị hỏng, điểm nóng (hotspot), hoặc vấn đề kết nối điện [5]. Camera nhiệt thu thập bức xạ hồng ngoại và biến thành tín hiệu điện tử. Kết hợp AI (Machine Learning**)** để tự động phân loại lỗi từ ảnh nhiệt. Kỹ thuật học máy sử dụng dữ liệu lớn thu thập từ hệ thống quang điện, bao gồm ảnh nhiệt hồng ngoại, ảnh thường (thermal images), các đường cong đặc trưng I-V, P-V và dữ liệu từ cảm biến hoặc inverter, mô hình học máy có thể tự động nhận diện phát hiện và phân loại lỗi với độ chính xác cao sau khi đã được huấn luyện mô hình [6].

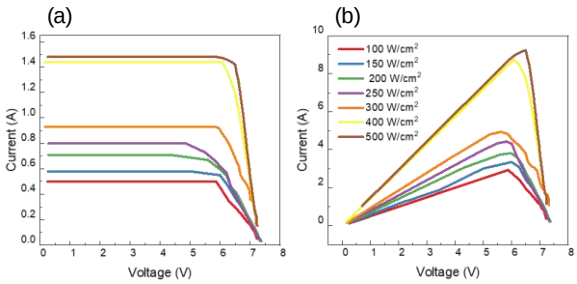
THỰC NGHIỆM

Để đảm bảo cơ sở dữ liệu có được tính đa dạng, thể hiện được các tình huống thực tế và phục vụ hiệu quả cho huấn luyện AI, nhóm nghiên cứu đã xây dựng kịch bản thu thập dữ liệu bao gồm các điều

kiện chiếu sáng khác nhau, các mức nhiệt độ khác nhau và trạng thái hoạt động của các môđun quang điện, các lỗi giả lập cũng như tín hiệu đặc trưng I-V tương ứng.

Sáu mức bức xạ ánh sáng khác nhau được tạo ra bằng cách điều chỉnh công suất của đèn halogen (250, 300, 350, 400, 450 và 500 W/m^2); môi trường đo trong phòng tối (23~25 °C) và ít bị ảnh hưởng bởi ánh sáng bên ngoài; thời gian ổn định 5-10 phút để hệ đạt trạng thái cân bằng nhiệt cho mỗi lần thay đổi bức xạ ánh sáng. Các lỗi được thu thập bao gồm không lỗi, che khuất, điểm nóng, đoản mạch và suy hao.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

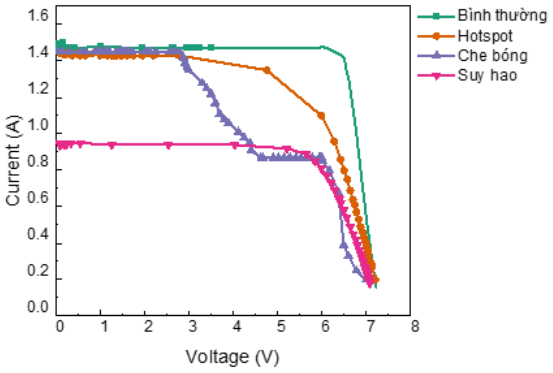


Hình 1: (a) Đặc trưng I-V; (b) Đặc trưng P-V của pin mặt trời dưới các mức bức xạ khác nhau

Hình 1 mô tả các kết quả đo đặc trưng I-V và P-V của hệ. Các kết quả đo đặc trưng I-V cho thấy hệ thống vận hành ở trạng thái lý tưởng. Giá trị I_{SC} đạt gần giá trị định mức. Trong khi đó, giá trị V_{OC} ổn định trong giới hạn kỹ thuật. Điểm M_{PP} được xác định rõ với "*break angle*" sắc nét, dòng điện duy trì cao cho đến gần điểm MPP, giá trị này giảm nhanh về điểm V_{OC}. Đường cong P-V trên Hình 1b thể hiện đỉnh công suất rõ tại M_{PP}, chứng tỏ khả năng chuyển đổi năng lượng hiệu quả và không có bất thường của các tấm pin mặt trời được sử dụng trong hệ thống.

Khi xuất hiện các lỗi như che bóng, điểm nóng hoặc bụi bẩn gây ra suy hao, biểu đồ đặc trưng I-V thể hiện rõ ảnh hưởng của các sự cố kỹ thuật này đến hiệu suất môđun PV. Hình 2 mô tả đường đặc trưng I-V của khi xuất hiện các lỗi. Khi tấm PMT bị lỗi che bóng, đường đặc trưng I-V xuất hiện dạng bậc thang thay vì đường cong trơn tru như trong hoạt động bình thường. Điều này có thể được giải thích do một phần của mô đun PV bị che khuất bởi ánh sáng, khiến dòng điện sụt giảm đột ngột ở các mức điện áp khác nhau. Điện áp mạch hở (V_{OC}) có thể vẫn gần mức bình thường, nhưng hiệu suất tổng thể giảm do dòng điện bị ảnh hưởng. Điểm công suất cực đại (MPP) không còn sắc nét, đường cong mất "*break angle*", cho thấy hiệu suất thu năng lượng giảm. Trong khi đó, với lỗi điểm nóng, đường cong I-V bị biến dạng và xuất hiện sụt giảm đột ngột ở một số vùng điện áp do điểm nóng làm tăng điện trở nội tại tại khu vực bị ảnh hưởng. Dòng ngắn mạch (I_{SC}) giảm do một số cell pin hoạt động không hiệu quả. Điện áp mạch hở (V_{OC}) có thể giảm nhẹ, nhưng tác động lớn nhất là ở dòng điện và điểm công suất cực đại MPP bị lệch và không rõ ràng, dẫn đến hiệu suất tổng thể giảm mạnh.

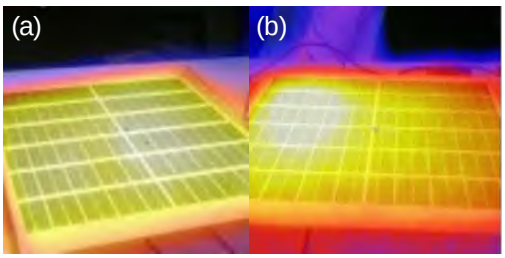
Khi tấm pin mặt trời bị hư hỏng, đường cong I-V co lại đáng kể. Dòng điện ngắn mạch (I_{SC}) giảm do lượng ánh sáng bị hấp thụ bởi các yếu tố che phủ bề mặt bị hạn chế. Điện áp mạch hở (V_{OC}) thường ít bị ảnh hưởng hơn, nhưng điểm công suất cực đại (MPP) bị lệch và suy yếu. Đường cong I-V mất độ sắc nét, với "*break angle*" trở nên mờ nhạt, cho thấy hiệu suất thu năng lượng không còn tối ưu.



Hình 2: Đặc trưng I-V của pin mặt trời khi xuất hiện lỗi

Bộ dữ liệu I-V với đầy đủ kịch bản lỗi này là cơ sở quan trọng để phát triển hệ thống giám sát và chẩn đoán thông minh, nâng cao độ tin cậy và hiệu quả vận hành của hệ thống PV. Việc ứng dụng các thuật toán học máy để phân tích dữ liệu đặc trưng I-V của hệ thống pin mặt trời đã cho thấy tiềm năng rõ rệt trong việc phát hiện sớm các dạng hư hỏng phổ biến. Tuy nhiên, một số yếu tố vẫn gây trở ngại đến hiệu quả chẩn đoán: (i) Kết quả phân tích có thể bị sai lệch khi điều kiện đo không đồng nhất, chẳng hạn như thay đổi ánh sáng, nhiệt độ môi trường hoặc nhiễu tín hiệu trong quá trình thu thập dữ liệu; (ii) Các lỗi mang tính cơ học như vết nứt nhỏ, bụi bẩn bề mặt hoặc hư hỏng vật lý tinh vi không thể phát hiện hiệu quả nếu chỉ dựa trên dữ liệu I-V, cần phải có sự hỗ trợ từ xử lý hình ảnh; (iii) Mô hình thường hoạt động tốt trên các tập dữ liệu huấn luyện được gán nhãn đầy đủ, nhưng hiệu suất có thể suy giảm khi áp dụng vào những hệ thống mới hoặc có cấu trúc khác biệt. Do đó, dữ liệu ảnh nhiệt được đồng thời sử dụng để hỗ trợ chẩn đoán lỗi.

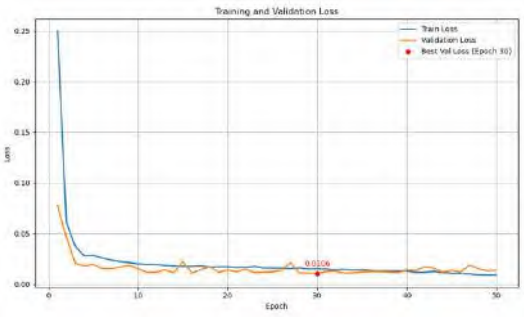
Hình 3 mô tả ảnh nhiệt của môđun PV trong một số điều kiện hoạt động. Khi hoạt động bình thường, dữ liệu điểm ảnh trên bề mặt môđun cho thấy mức hấp thụ ánh sáng đồng đều, không xuất hiện vùng bất thường về màu sắc. Sự đồng nhất này tương ứng với hiệu suất chuyển đổi công suất cao, như được quan sát thấy trên các đường cong I-V và P-V. Trong đó các thông số chính như dòng điện ngắn mạch (I_{SC}), điện áp mạch hở (V_{OC}) và điểm công suất cực đại (MPP) đạt giá trị tối ưu. Những kết quả này xác nhận rằng môđun đang hoạt động hiệu quả, không có dấu hiệu xuống cấp hoặc lỗi bề mặt.



Hình 3: Ảnh nhiệt của môđun PV: (a) thoạt động bình thường; (b) xuất hiện điểm hotspot

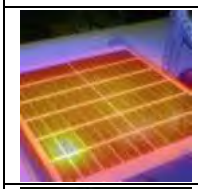
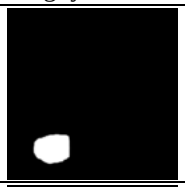
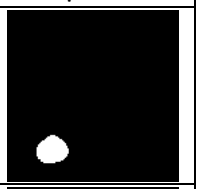
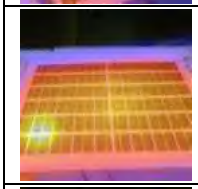
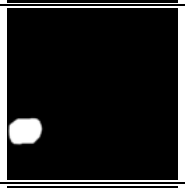
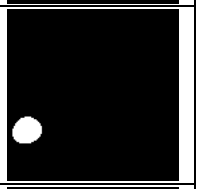
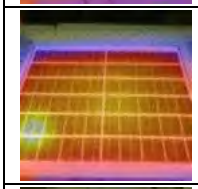
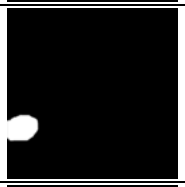
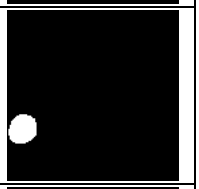
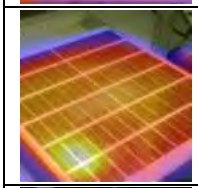
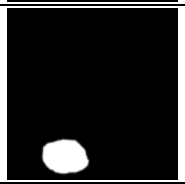
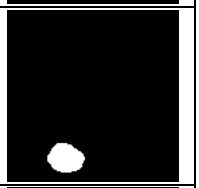
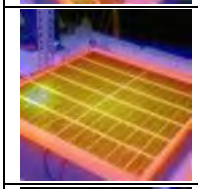
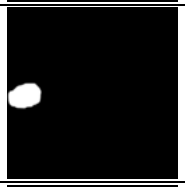
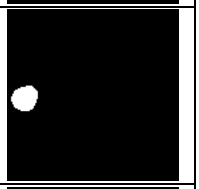
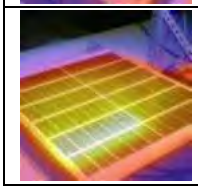
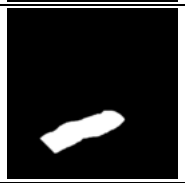
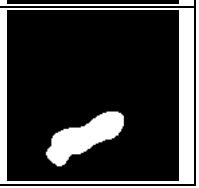
Khi xuất hiện lỗi, các lỗi như che bóng, điểm nóng hoặc bụi bẩn tạo ra sự không đồng đều rõ rệt trên dữ liệu điểm ảnh, tương ứng với hình dạng "bậc thang" trên đường cong I-V. Trong các trường hợp điểm nóng, các vùng điểm ảnh bị ảnh hưởng có thể biểu hiện các mẫu nhiệt độ bất thường, thường sáng hơn hoặc tối hơn đáng kể so với các vùng xung quanh, và kèm theo sự giảm I_{SC} và MPP trên đường cong I-V. Đối với sự suy giảm do bẩn bề mặt, dữ liệu điểm ảnh có thể hiển thị các vùng mờ hoặc nhòe, biểu thị cường độ ánh sáng giảm và dẫn đến I_{SC} thấp hơn và công suất cực đại giảm trên cả đường cong I-V và P-V.

Dựa trên các kết quả này, nhóm nghiên cứu đã sử dụng phương pháp học máy để nhận diện các điểm nhiệt bất thường trên bề mặt các tấm pin dựa trên bộ dữ liệu ảnh nhiệt được chụp bằng camera nhiệt (Bảng 1). Nhóm nghiên cứu sử dụng mô hình học máy U-Net để huấn luyện dựa trên bộ dữ liệu thu được. Qua quá trình học máy nhóm thu được model có hiệu năng như mô tả trong Hình 4. Hình 4 mô tả sự tương quan giữa chỉ số mất Train Loss và Val Loss của mô hình qua từng Epoch. Nhìn chung ở những Epoch ban đầu (1-5) sự chênh lệch giữa Train_loss và Val_loss còn khá lớn (train-loss1 = 0,2496 trong khi đó val_loss1 = 0,0774), tuy nhiên cả 2 đã có xu hướng giảm mạnh về các Epoch sau đó. Train_loss giảm dần qua các Epoch và đến Epoch 50 thì còn khoảng 0,0090. Tương tự Train_loss, Val_loss cuối giai đoạn cũng chỉ khoảng 0,0137. Khi thay đổi các tập Validation mới, mô hình vẫn duy trì được hiệu suất của mình. Ban đầu Train_loss ở mức 0,2317 trong khi Val_ loss thấp hơn nhiều ở mức 0,0630. Vẫn còn những đỉnh bất thường tại các epoch 12, 14, 27,… Sau epoch 30 có xuất hiện việc khớp quá mức với những nhiễu. Tuy nhiên có thể đánh giá chung mô hình khá hội tụ, giảm ổn định và học được đặc trưng cơ bản dữ liệu huấn luyện một cách hiệu quả.



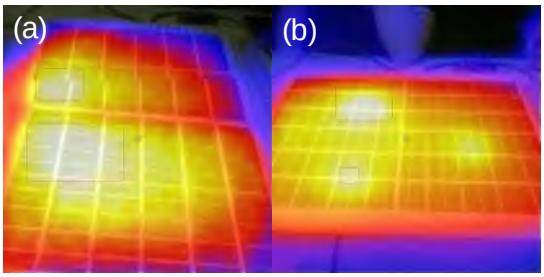
Hình 4: Sự tương quan giữa chỉ số mất Train Loss và Val Loss của mô hình qua từng Epoch

Bảng 1: Kết quả học máy nhận diện các điểm nóng

Ảnh nhiệt	Điểm nóng nguyên bản	Điểm nóng dự đoán
		
		
		
		
		
		

Theo các nghiên cứu về U-Net và các benchmark segmentation khác: giá trị IoU > 0,5: khả dụng (acceptable); IoU > 0,7: tốt cho đa số bài toán y tế, môi trường, phân loại ảnh nhiệt; IoU > 0,85: rất tốt (có thể đạt được trong bài toán đơn giản hoặc dữ liệu chất lượng cao) [12]. Trong mô hình của nhóm IoU ở mức 0,74 nên có thể chấp nhận được trong khi đó chỉ số Dice ở mức 0,85 khá tốt cho mô hình học máy dạng ảnh [13].

Mô hình học máy đã huấn luyện không chỉ dự đoán được môđun quang điện có bị hiện tượng điểm nóng hay không, mô hình học máy còn đánh dấu được các môđun quang điện có hiện tượng này (Bảng 1**Error! Reference source not found.**) từ đó giúp xác định các tấm pin quang điện bị lỗi, góp phần giảm thiểu thời gian phát hiện và thay thế các môđun bị hỏng từ đó giúp hệ thống pin quang điện làm việc liền mạch không bị gián đoạn. Dựa trên khả năng dự đoán của hệ thống giúp xác định các tấm pin có khả năng lỗi cao nhất từ đó giúp kiểm tra nhanh chóng và chọn lọc hơn. Như trong Hình 3 và Hình 5, tấm pin Hình 5(a)-(b) sẽ được ưu tiên kiểm tra thay vì các tấm Hình 3(a) do hệ thống chỉ cảnh báo một phần. Các kết quả này cho thấy mô hình học máy có khả năng hỗ trợ phát hiện sai hỏng của môđun PV khi kết hợp ảnh nhiệt và đặc trưng I-V. Tuy nhiên, mô hình còn có khả năng tối ưu rất lớn và sẽ được nhóm nghiên cứu tiếp tục tối ưu và thử nghiệm.



Hình 5: Ảnh nhiệt của mô đun PV với các điểm hotspot được nhận diện bằng mô hình học máy

KẾT LUẬN

Các kết quả nghiên cứu đã cho thấy mối liên hệ giữa ảnh nhiệt của các mô đun PV và đường đặc trưng I-V ứng với các lỗi thường gặp trong hệ thống điện mặt trời như che bóng, điểm nóng. Việc sử dụng mô hình học máy U-Net trên cơ sở ngôn ngữ lập trình Python chạy trên ứng dụng máy ảo Goggle Colab có thể phát hiện điểm/vùng nóng bất thường, vết nứt hoặc suy giảm hiệu suất trên tấm pin quang điện với độ tin cậy chấp nhận được. Do đó, dựa cơ sở phân tích dữ liệu đặc trưng I-V kết hợp với dữ liệu ảnh nhiệt và thuật toán chẩn đoán lỗi kết hợp học máy - trí tuệ nhân tạo có thể phát hiện và cảnh báo các lỗi trong môđun quang điện theo thời gian thực.

Lời cảm ơn: Công trình này được thực hiện với sự hỗ trợ của Tổng công ty Điện lực Dầu khí Việt Nam với Hợp đồng số 66/PVP.TM.VA-ĐHBKHN/2021/TV ký ngày 22/06/2021 với Tổng công ty Điện lực Dầu khí Việt Nam cho đề tài: "Xây dựng phương pháp và quy trình kiểm tra và đánh giá thông số quang điện theo thời gian thực của hệ thống điện mặt trời".

Tài liệu tham khảo

1. G.W. Crabtree, N.S. Lewis, Phys. Today, 60, 37 (2007).
2. S.R. Madeti, S.N. Singh, Solar Energy, 158, 161 (2017).
3. A. Morlier, M. Siebert, I. Kunze, G. Mathiak, M. Kontges, IEEE J. Photovolt., 7, 1710 (2017).
4. K. Osmani, A. Haddad, T. Lemenand, B. Castanier, M. Alkhedher, M. Ramadan, Energy Nexus, 12, 100257 (2023).
5. J.A. Tsanakas, L. Ha, C. Buerhop, Renew. Sustain. Energy Rev., 62, 695 (2016).
6. O. Kunz, R.J. Evans, M.K. Juhl, T. Trupke, Solar Energy, 202, 420 (2020).
7. A. Triki-Lahiani, A. Bennani-Ben Abdelghani, I. Slama-Belkhodja, Renew. Sustain. Energy Rev., 82, 2680 (2018).
8. S.R. Madeti, S. N. Singh, Solar Energy, 158, 161 (2017).
9. M. Dhimish, V. Holmes, Solar Energy, 137, 236 (2016).
10. R. Pierdicca, M. Paolanti, A. Felicetti, F. Piccinini, P. Zingaretti, Energies, 13, 6496 (2020).
11. R. Pierdicca, M. Paolanti, A. Felicetti, F. Piccinini, P. Zingaretti, Energies, 13, 6496 (2020).
12. Z. Huang, et al., Sci. Rep., 15, 29795 (2025).
13. C.H. Sudre, W. Li, T. Vercauteren, S. Ourselin, M.J. Cardoso, Lect. Notes Comput. Sci., 10553, 240-248 (2017).

FACILE DESIGNING OF α-Ag_3VO_4/{0 1 0}-FACET EXPOSED $Ag_4V_2O_7$ HETEROJUNCTION WITH ENHANCED VISIBLE-LIGHT PHOTOCATALYTIC ACTIVITY

Nguyen Duc Van*, Nguyen Thanh Huong, Hoang Thi Khuyen, Pham Thi Lien, Man Hoai Nam

Institute of Materials Science, Vietnam Academy of Science and Technology,
No. 18 Hoang Quoc Viet, Nghia Do Ward, Hanoi, Vietnam

*Email: vannd@ims.vast.ac.vn

Abstract:

A series of photocatalytic α-Ag_3VO_4/$Ag_4V_2O_7$ nanocomposites was synthesized from NH_4VO_3, $AgNO_3$ as starting materials with the presence of ammonia. By selecting the suitable amount of ammonia while fixing the Ag:V molar ratio at 3:1, the α-Ag_3VO_4/{0 1 0}-facet exposed $Ag_4V_2O_7$ nanocomposite was provided readily at hydrothermal temperature as low as 100 ^oC. The results showed that the photocatalytic activity of the α-Ag_3VO_4/{0 1 0}-facet exposed $Ag_4V_2O_7$ nanocomposite for methyl orange photodegradation was pronouncedly superior to that of the pure, random-oriented α-Ag_3VO_4 under visible-light irradiation. The formation of α-Ag_3VO_4/{0 1 0}-facet exposed $Ag_4V_2O_7$ heterojunction and the existence of {0 1 0}-facet exposed $Ag_4V_2O_7$ nanoparticles were suggested to contribute to the enhancement in photocatalytic activity of the obtained nanocomposites.

Keywords: α-Ag_3VO_4/{0 1 0}-facet exposed $Ag_4V_2O_7$, photocatalysis, heterojunction, crystal facet engineering, methyl orange.

INTRODUCTION

Recently, novel photocatalysts have been studied intensively for applications such as renewable energy, pollution treatment, etc. with the most important research target of finding out highly-photoactive materials including silver vanadates as alternatives to TiO_2 [1-5]. To date, not only α-Ag_3VO_4 (E_g = 2.2 eV), the highest photocatalytic active silver vanadate, but also $AgVO_3$, $Ag_4V_2O_7$ (E_g = 2.4 eV) and $Ag_2V_4O_{11}$ have been attracted by many researchers [5, 6]. In principle, similar to all other photocatalytic materials, various strategies like morphological controlling, crystal facet engineering, band gap engineering, heterojunction fabrication, etc. to improve the photocatalytic performances of silver vanadate-based photocatalysts can be employed either individually or simultaneously [7]. However, the number of solutions for enhancing their photocatalytic performances are rather limited in comparison to those of $BiVO_4$ or TiO_2 [8]. Considering the case of photocatalytic performance enhancing stategy via forming heterojunction between silver vanadates in general and Ag_3VO_4/$Ag_4V_2O_7$ in particular, a number of synthesis procedures was published but none of them was concluded to be an optimized one. The crystal facet engineering of silver vanadates was pioneered by our research group but only several experimental works have been reported yet. By using an equimolar Ag^+/V^{5+} ratio with the presence of a suitable amount of 2.5 M ammonia as precursors for hydrothermal reaction at 140 ^oC for 4 h, Nguyen Duc Van *et al*. synthesized {0 0 1}-facet exposed $Ag_4V_2O_7$ nanoplates with enhanced photocatalytic activity [9]. The designing of other exposed crystal facets of $Ag_4V_2O_7$ was still not studied experimentally, but by theoretical calculation only [10]. By simply using a stoichiometric Ag^+/V^{5+} molar ratio and doubled amount of 2.5 M ammonia instead, Nguyen Duc Van *et al*. obtained {1 0 0}-facet exposed α-Ag_3VO_4 powders readily and purely at lower hydrothermal temperature while the competitive phase of $Ag_4V_2O_7$ that less photoactive but more thermodynamic stable was completely inhibited to be formed [11]. So far, the combination of fabricating heterojunction between silver vanadates and crystal facet engineering to improve their photocatalytic performances have been not yet found in literature.

We herein present a facile template-free hydrothermal synthesis procedure of Ag_3VO_4/$Ag_4V_2O_7$ nanocomposites. The photocatalytic activity of the synthesized samples for the degradation of methyl orange under solar light irradiation was also evaluated.

EXPERIMENTAL

To synthesize $Ag_3VO_4/Ag_4V_2O_7$ nanocomposites, NH_4VO_3 (0.156 g, 1.33 mmol, Aldrich) was dissolved in 50 mL distilled water and heated at 80 ^oC until a yellow clear solution was obtained. This solution was added dropwise into a mixture containing $AgNO_3$ (0.68 g, 4mmol, Aldrich) and a certain amount of 2.0 M NH_3 during stirring. The obtained mixture was transferred into a 120 mL Teflon-lined autoclave, which was then filled by distilled water up to 80 % of its inner volume before being sealed. After autoclaving at 100 ^oC for 4 h under autogenous pressure, the autoclave was cooled down naturally to room temperature. The obtained powdered product were filtered, washed several times with distilled water to neutral pH and finally dried at 50 ^oC for 12 h. The synthesized samples were characterized by using a Bruker D8 Advance diffractometer, CuK_α radiation (λ = 1.5406 Å)), a field-emission scanning electron microscope (FE-SEM, Hitachi S-4800), a high-resolution transmission electron microscope (HR-TEM, Jeol 2100) and a UV-Vis diffuse reflectance spectrometer (DR-UV-Vis) Jasco V670). The photocatalytic activity of $Ag_3VO_4/Ag_4V_2O_7$ nanocomposites was evaluated via methyl orange (MO) photodegradation reaction using a 100-W Halogen located 20 cm away from the sample as a visible-light source. In a typical photocatalytic test, 0.05 g of the photocatalytic sample was added to 100 mL of the 1.10^{-6} ppm MO solution. Firstly, the mixture was stirred magnetically for 60 min in the dark to reach the adsorption-desorption equilibrium. The mixture was then irradiated under visible-light irridiation during continuous stirring. At each time interval of 30 minutes, an aliquot of 3 ml was taken out with a syringe and centrifuged for MO concentration determination by using a Shimadzu UV-1800 spectrophotometer.

RESULTS AND DISCUSSION

XRD diagrams of all samples synthesized with different amounts of 2.0 M ammonia were shown in Figure 1. For samples synthesized with the used ammonia amounts of 2.0, 4.0, 6.0 mL, diffraction peaks at 2-theta angles of 19.27, 20.28, 30.95, 36.05, 39.26, 51.63^o correspond to (0 0 2), (1 1 0), (1 1 2), (0 2 0), (4 0 0), (4 0 2) lattice planes of α-Ag_3VO_4 (JCPDS Card No. 43-0542) while ones at 2-theta angles of 18.85, 25.57, 31.95, 32.87, 42.10^o can be assigned to (4 0 0), (0 0 4), (4 0 4), (0 4 0), (0 4 4) lattice planes of $Ag_4V_2O_7$ (JCPDS Card No. 77-0097). This implied that these samples contained both α-Ag_3VO_4 and $Ag_4V_2O_7$ phases. Interestingly, the used amount of ammonia not only affects on the phase composition of α-$Ag_3VO_4/Ag_4V_2O_7$ nanocomposites (Table 1) but also on the crystallographic orientation of $Ag_4V_2O_7$ phase.

Table 1: The dependence of phase composition of synthesized samples on the used amount of 2.0 M ammonia

Amount of 2.0 M ammonia (mL)	Phase composition (%)	
	α-Ag_3VO_4	$Ag_4V_2O_7$
2.0	**79.13**	**20.87**
4.0	**56.19**	**44.81**
6.0	**93.28**	**6.72**
8.0	**100.00**	**0.00**

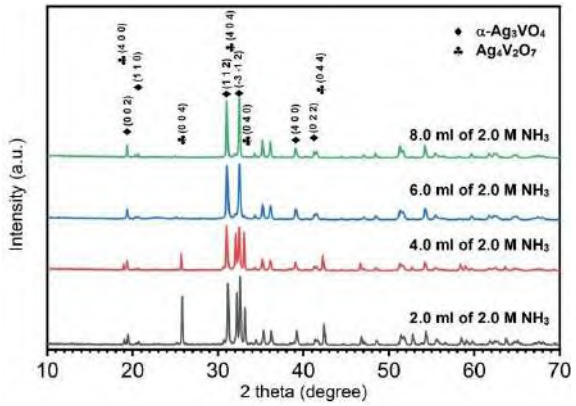


Figure 1: XRD diagrams of synthesized samples

In details, for the sample synthesized with 4.0 ml of 2.0 M ammonia, the intensity ratio between (0 4 0) peak located at 32.87^o and (0 4 4) peak located at 25.57^o was of 2.54, higher than that calculated for the case of random-oriented $Ag_4V_2O_7$ (1.86), indicating the crystallographic orientation along [0 1 0] direction. For the sample synthesized with 8.0 mL of 2.0 M ammonia, only α-Ag_3VO_4 phase existed and further increase in the amount of ammonia led to almost no precipitate to be received.

As shown in Figure 2, plate-like particles with the average diameter of 350 nm and thickness of 50 nm, respectively, were observed in FE-SEM image of α-$Ag_3VO_4/Ag_4V_2O_7$ sample synthesized with 4.0 mL of 2.0 M ammonia. From the HR-TEM image and its corresponding fast Fourier transform (FFT) pattern illustrated in Figures 3 and 4, respectively, the contact between α-Ag_3VO_4 particle and its adjacient

$Ag_4V_2O_7$ one was clearly detected, confirming the formation of a heterojunction between two components of α-Ag_3VO_4/$Ag_4V_2O_7$ nanocomposite. Indeed, two lattice fringe spacings of 0.367 and 0.254 nm with an included angle of 108.6° can be assigned to (1 1 1) and ($\bar{4}$ 0 2) lattice planes of α-Ag_3VO_4, respectively. In addition, two other lattice fringe spacings of 0.232 and 0.223 nm with an interfacial angle of 71.3° can be respectively indexed to (0 0 6) and (8 0 2) lattice planes of $Ag_4V_2O_7$. For this reason, $Ag_4V_2O_7$ particle can be concluded to be enclosed by the exposed {0 1 0} facet. This result is consistent with the crystallographic orientation along [0 1 0] direction of $Ag_4V_2O_7$ particles derived from XRD analysis result for α-Ag_3VO_4/$Ag_4V_2O_7$ sample synthesized with 4.0 mL of 2.0 M ammonia.

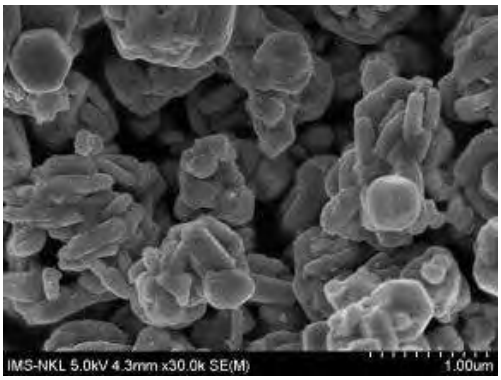


Figure 2: FE-SEM image of α-Ag_3VO_4/ {0 1 0}-facet exposed $Ag_4V_2O_7$ nanocomposite

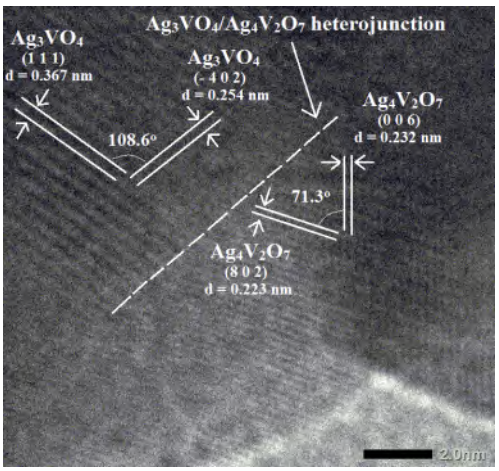


Figure 3: HR-TEM image of α-Ag_3VO_4/{0 1 0}-facet exposed $Ag_4V_2O_7$ nanocomposite

Preliminarily, the hydrothermal processing of α-Ag_3VO_4/{0 1 0}-facet exposed $Ag_4V_2O_7$ was proposed to be comprised of following chemical reactions:

$$VO_3^- + OH^- \rightarrow VO_4^{3-} + H^+ \quad (1)$$

$$2VO_4^{3-} + 2H^+ \rightarrow 2HVO_4^{2-} \rightarrow V_2O_7^{4-} + H_2O \quad (2)$$

$$Ag^+ + 2NH_3 \rightarrow [Ag(NH_3)_2]^+ \quad (3)$$

$$4[Ag(NH_3)_2]^+ + V_2O_7^{4-} \rightarrow Ag_4V_2O_7 + 8NH_3 \quad (4)$$

$$3[Ag(NH_3)_2]^+ + VO_4^{3-} \rightarrow \alpha\text{–}Ag_3VO_4 + 6NH_3 \quad (5)$$

It can be assumed that the used amount of 2.0 M ammonia not only affects on the crystal growth rate of $Ag_4V_2O_7$ but also changes the relative velocity between the formation processes of $[Ag(NH_3)_2]^+$ (Eq. 3), $V_2O_7^{4-}$ (Eq. 2), and α-Ag_3VO_4 (Eq. 5). This might promote the $Ag_4V_2O_7$ crystals not to grow preferently along the [0 0 1] direction as reported in our previous work [9], but the [0 1 0] direction, instead.

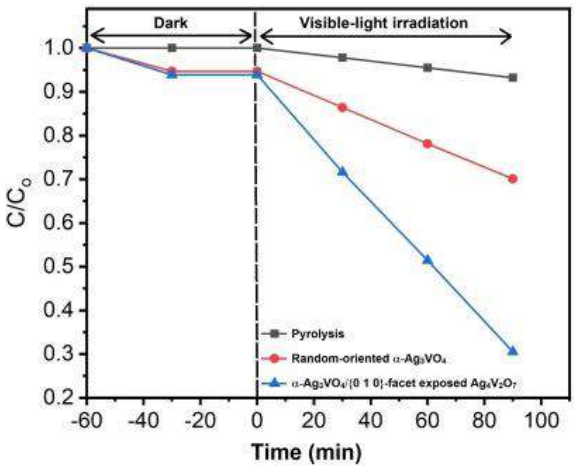


Figure 5: Photocatalytic degradation of methyl orange over: a) photolysis; b) random-oriented α-Ag_3VO_4 and c) α-Ag_3VO_4/{0 1 0}-facet exposed $Ag_4V_2O_7$ nanocomposite samples under visible light irradiation

Figure 5 indicated that the photodegradation effieciency of methyl orange over α-Ag_3VO_4/ {0 1 0}-facet exposed $Ag_4V_2O_7$ nanocomposite was 69.5 % after 2 h of visible-light irradiation, higher than that of the pure, random-oriented Ag_3VO_4 sample (30 %). This enhancement in photocatalytic activity of the studied nanocomposite that can be attributed to two following phenomena:

i) The crystallographic oriented growth of $Ag_4V_2O_7$ along [0 1 0] direction to form $Ag_4V_2O_7$ particles enclosed by the exposed {0 1 0} facet. Consequently, with a higher surface free energy, activated energy, adsorption sites, the photocatalytic activity of {0 1 0}-facet exposed $Ag_4V_2O_7$ is higher than that of the randon-oriented $Ag_4V_2O_7$;

ii) The formation of a Z-scheme heterojunction between α-Ag_3VO_4 and {0 1 0}-facet exposed $Ag_4V_2O_7$ particles prolong the separation time of photo-induced electrons and holes.[12] This leads to a enhancement in photocatalytic activity of α-Ag_3VO_4/{0 1 0}-facet exposed $Ag_4V_2O_7$ nanocomposites although the band gap energy values of α-Ag_3VO_4 and {0 1 0}-facet exposed $Ag_4V_2O_7$ were almost unchanged (figure not shown).

As a result, the α-Ag_3VO_4/{0 1 0}-facet exposed $Ag_4V_2O_7$ nanocomposite exhibited a higher photocatalytic activity although contained a lower percentage of α-Ag_3VO_4 than the pure, random-oriented α-Ag_3VO_4 sample.

CONCLUSION

The α-Ag_3VO_4/{0 1 0}-facet exposed $Ag_4V_2O_7$ nanocomposite was obtained readily by using NH_4VO_3, $AgNO_3$ as starting materials with the presence of a suitable amount of 2.0 M ammonia for hydrothermal reaction at 100 ^oC for 4 h. The photodegradation efficiency of methyl orange over this nanocomposite was boosted under visible-light irradiation due to the formation of α-Ag_3VO_4/{0 1 0}-facet exposed $Ag_4V_2O_7$ heterojunction and the {0 1 0}-exposed facet that $Ag_4V_2O_7$ nanoparticles possessed.

Acknowledgements: This research is funded by Vietnam Academy of Science and Technology under grant number: NVCC04.05/25-25.

References

1. M.D. Hernandez-Alonso, F. Fresno, S. Suarez, J. M. Coronado, Energy Environ. Sci., 2, 1231 – 1257 (2009).
2. A. Mills, S. Le Hunte, J. Photochem. Photobiol. A, 108, 1 – 35, (1997).
3. D.-E. Lee, M.-K. Kim, M Danish, W.-K. Jo, Catal. Commun., 183, 106764 (2023).
4. A. Nikokavoura, C. Trapalis, Appl. Surface Sci., 391, 149–174 (2017).
5. R. Konta, H. Kato, H. Kobayashi, A. Kudo, Phys. Chem. Chem. Phys., 5, 3061– 3065 (2003).
6. Y. Liang, L.F. Zhu, P. Liu, H. B. Li, J. Xiao, X. W. Ji, G. W. Yang, CrystEngComm, 15, 6131–6135 (2013).
7. Al. B. Djurisic,Y. H. Leung, A. M. C. Ng, Mater. Horiz., 1, 400–410 (2014).
8. R. Ran, J.G. McEvoy, Z. Zhang, Mater. Res. Bull., 74, 140–150 (2016).
9. Nguyen Duc Van, Ngo Thi Hong Le, J. Nanomater., 2018, Article ID 8462764, 7 pages (2018).
10. R.C. de Oliveira, L. Gracia, M. Assis, M. S. Li, J. Andres, E. Longo, L.S. Cavalcante, CrystEngComm, 18, 6483–6491 (2016).
11. Nguyen Duc Van, D.T.A. Thu, Ngo Thi Hong Le, Doan Tuan Anh, Mater. Sci. Eng.: B, 278, 115616 (2022).
12. X. He, T. Kai, P. Ding, Environ. Chem. Lett., 19, 4563–4601 (2021).

CHẾ TẠO CẢM BIẾN LSPR SỢI QUANG ĐA MỐT HÌNH CHỮ D TÍCH HỢP HẠT NANO VÀNG ĐỂ PHÁT HIỆN THUỐC TRỪ SÂU

Phạm Thanh Bình[1,*], Nguyễn Văn Ân[2], Nguyễn Hải Bình[3], Nguyễn Đức Bình[4], Nguyễn Thế Anh[5], Nguyễn Thúy Vân[1], Phạm Nam Thắng[1], Vũ Đức Chính[1], Bùi Huy[1], Phạm Văn Hội[1]

[1]Phòng Vật liệu và Ứng dụng Quang sợi, Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, Số 18 Hoàng Quốc Việt, Nghĩa Đô, Hà Nội
[2]Khoa Điện, Điện tử và Công nghệ vật liệu, Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế, Số 77 Nguyễn Huệ, Huế
[3]Khoa Điện tử Viễn thông, Trường Đại học Điện lực, Số 235 Hoàng Quốc Việt, Nghĩa Đô, Hà Nội
[4]Khoa Kỹ thuật Viễn thông, Trường Cao đẳng Kỹ thuật Thông tin, Suối Hai, Hà Nội
[5]Khoa Kỹ thuật Công nghệ, Trường Quốc tế, Đại học Quốc gia Hà Nội, Số 144 Xuân Thuỷ, Cầu Giấy, Hà Nội

*Email: binhpt@ims.vast.ac.vn

Tóm tắt:

Nghiên cứu này trình bày một cảm biến hóa học dựa trên cộng hưởng plasmon bề mặt cục bộ (LSPR) sử dụng sợi quang đa mode hình chữ D (D-MMF) được tích hợp hạt nano vàng (AuNPs). Cảm biến được chế tạo thông qua quy trình đơn giản, chi phí thấp, bao gồm đánh bóng mặt bên và ăn mòn hóa học. Hình dạng và bề mặt vùng đánh bóng được xác minh bằng hiển vi điện tử quét (SEM), cho thấy độ chính xác cao. Các AuNPs với đường kính trung bình 56 nm được tích hợp trên bề mặt vùng đánh bóng bằng phương pháp quang hóa có sự hỗ trợ của laser, giúp tăng hiệu quả LSPR. Phân tích SEM và EDX xác nhận sự hiện diện đồng đều của các AuNPs và thành phần nguyên tố trên bề mặt sợi. Nguyên lý hoạt động của cảm biến dựa trên sự thay đổi bước sóng cộng hưởng khi chiết suất môi trường thay đổi. Để đánh giá hiệu suất của cảm biến, permethrin - một loại thuốc trừ sâu thuộc nhóm pyrethroid - được sử dụng làm chất phân tích. Kết quả cho thấy bước sóng cộng hưởng dịch chuyển tuyến tính theo nồng độ permethrin trong khoảng 0,5-3 ppm, với giới hạn phát hiện thấp đến 0,12 ppm. Cảm biến thể hiện độ ổn định và khả năng tái sử dụng cao, cho phép phát hiện nhanh. Với thiết kế nhỏ gọn, dễ chế tạo và độ nhạy cao, cảm biến LSPR sợi quang hình chữ D này là một công cụ triển vọng cho các ứng dụng thực tiễn trong giám sát môi trường, an toàn thực phẩm và phân tích dư lượng hóa chất trong nông nghiệp.

Từ khóa: cảm biến sợi quang, LSPR, AuNPs, permethrin.

GIỚI THIỆU

Lĩnh vực nghiên cứu và phát triển các công nghệ chế tạo cảm biến quang tử để đo các tác nhân độc hại với nồng độ rất thấp trong thực phẩm, sản phẩm nông nghiệp và môi trường sống đã và đang được đẩy mạnh trên thế giới. Trong đó, cảm biến sợi quang rất được chú trọng nghiên cứu phát triển và cũng đạt được nhiều thành tựu có tác động tốt trong xã hội. Cảm biến LSPR sợi quang dựa vào hiện tượng tăng cường điện trường cục bộ xảy ra trên bề mặt các hạt nano kim loại quý (như vàng: Au hoặc bạc: Ag) khi được kích thích của ánh sáng chiếu tới là một trong những loại cảm biến sợi quang đang rất được quan tâm. Hiệu ứng LSPR phát sinh từ dao động tập thể của điện tử tự do trên bề mặt hạt nano kim loại dưới sự kích thích của ánh sáng có bước sóng phù hợp. Cộng hưởng plasmon này không lan truyền mà bị giới hạn trong thể tích hạt nano nhỏ hơn nhiều so với bước sóng ánh sáng kích thích. Vị trí phổ cộng hưởng LSPR rất nhạy với các yếu tố như kích thước hạt, mật độ phân bố, thành phần vật liệu và hằng số điện môi của môi trường xung quanh. Sợi quang cho phép dẫn truyền ánh sáng với các đặc tính có thể điều chỉnh như cường độ, pha, phân cực và bước sóng. Nhờ đó, các cảm biến LSPR sợi quang có ưu điểm nổi bật như kích thước nhỏ gọn, độ nhạy và độ phân giải cao, thời gian phản hồi nhanh và khả năng đo trong thời gian thực. Trong cấu hình phổ biến, cảm biến hoạt động theo chế độ hấp thụ hoặc truyền qua và sự thay đổi rất nhỏ của chiết suất tại giao diện kim loại - điện môi gây ra sự biến đổi rõ rệt về bước sóng, cường độ hoặc pha của tín hiệu quang học. Hiệu suất của cảm biến phụ thuộc mạnh vào hình học của sợi quang và lớp phủ kim loại nano. Trong đó, việc sử dụng các hạt nano vàng hình cầu (AuNPs) được ưa chuộng nhờ đặc tính đẳng hướng. Bên cạnh đó, định dạng vùng cảm biến sợi quang cũng ảnh hưởng lớn đến hiệu quả tương tác của sóng trường evanescence với lớp nano kim loại và đã có một số cấu trúc đã được nghiên cứu: cấu trúc dạng mũi nhọn (tapering), uốn cong (U-shaped), hoặc mài cạnh tạo hình chữ D (D-shaped) [1, 2]. Trong số đó, cấu trúc sợi quang hình chữ D đặc biệt được quan tâm nhờ khả năng tối ưu hóa hiệu quả tương tác của sóng trường evanescence

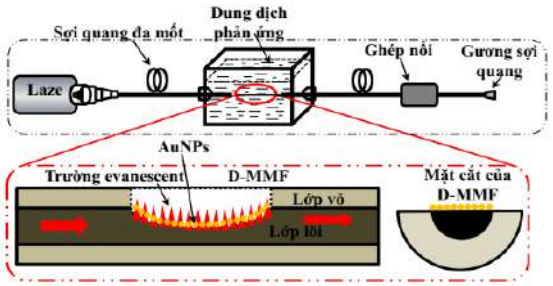
với bề mặt nano kim loại và không làm suy giảm độ bền cơ học.

Trong báo cáo này, chúng tôi trình bày một phương pháp chế tạo cảm biến hóa học LSPR sử dụng D-MMF được gắn các hạt AuNPs bằng phương pháp quang hóa với sự hỗ trợ bởi laser. Các hạt AuNPs với kích thước trung bình khoảng 56 nm được tổng hợp trực tiếp từ dung dịch hạt mầm vàng dưới chiếu xạ laser. Cảm biến được ứng dụng để phát hiện permethrin - một loại thuốc trừ sâu thuộc nhóm pyrethroid, được sử dụng rộng rãi trong nông nghiệp và phòng chống bệnh truyền nhiễm. Kết quả thực nghiệm cho thấy cảm biến được chế tạo có khả năng phát hiện permethrin ở nồng độ thấp với độ nhạy cao, mở ra tiềm năng lớn trong ứng dụng giám sát an toàn thực phẩm và môi trường.

THỰC NGHIỆM

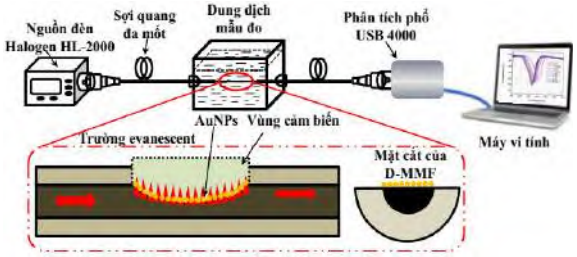
Trong nghiên cứu này, sợi quang đa mode được sử dụng làm cơ sở chế tạo cảm biến hóa học LSPR hình chữ D. Sợi quang lựa chọn có đường kính lõi/vỏ 105/125 µm, lớp phủ polymer 250 µm và khẩu độ số (NA) là 0,22, đảm bảo độ bền cơ học phù hợp cho quá trình tạo cấu trúc cảm biến. Cấu trúc D-MMF được chế tạo bởi hệ thống mài cơ học cạnh sợi được thiết kế riêng. Trong đó, một đoạn dài 26 mm của sợi quang được loại bỏ lớp phủ polymer và cố định chắc chắn lên các giá đỡ chuyên dụng. Đá mài được phủ các hạt kim cương kích thước 50 µm có khả năng dịch chuyển theo phương thẳng đứng. Độ sâu và chiều dài vùng mài được kiểm soát chính xác thông qua việc điều chỉnh vị trí của đá mài. Đồng thời, hai đầu sợi được nối với nguồn laser bước sóng 650 nm (Laserland, Trung Quốc) và máy đo công suất quang học (PM100 USB, Thorlabs) để theo dõi suy hao công suất theo thời gian thực, giúp điều khiển chính xác độ sâu vùng mài. Kết quả, cấu trúc hình chữ D đạt được có chiều sâu 52,18 µm và chiều dài 12 mm. Tuy nhiên, bề mặt vùng mài cơ học có độ nhám lớn dễ gây ra nhiễu do tán xạ ánh sáng. Để cải thiện, quá trình ăn mòn hóa học được thực hiện với dung dịch HF 12 % (v/v) trong 18 phút nhằm làm giảm độ nhám bề mặt. Tiếp theo, lớp hạt nano vàng (AuNPs) được cố định lên vùng cảm biến bằng phương pháp quang hóa với sự hỗ trợ bởi laser, với sơ đồ hệ thiết bị được trình bày chi tiết trong Hình 1.

Trong đó, một đầu sợi quang được nối với nguồn laser đỏ (650 nm, 820 mW), đầu còn lại gắn với gương mạ vàng có độ phản xạ cao. Vùng cảm biến D-MMF được ngâm trong buồng phản ứng chứa dung dịch gồm 1 mL dung dịch mầm vàng (0,025 % w/v) và 0,5 mL dung dịch $HAuCl_4$ (1% w/v). Sau đó bật nguồn sáng laze trong 5 phút để gắn các mầm vàng và kích thích tăng trưởng thành các hạt AuNPs trên bề mặt của D-MMF. Ở đây, dung dịch mầm vàng được điều chế theo quy trình đã được trình bày trong công bố trước của nhóm nghiên cứu [3]: 1 mL dung dịch $HAuCl_4$ (1% w/v) được thêm vào 100 mL nước cất chứa 4 mL trisodium citrate (1% w/v) được đun sôi và khuấy mạnh đến khi dung dịch chuyển sang màu hồng, cho thấy sự hình thành thành công các mầm hạt vàng.



Hình 1: Sơ đồ hệ thiết bị tổng hợp AuNPs trên bề mặt D-MMF bằng phương pháp quang hóa có sự hỗ trợ của laser

Hệ đo của của cảm biến LSPR trên cơ sở D-MMF được bố trí chi tiết như trong Hình 2.

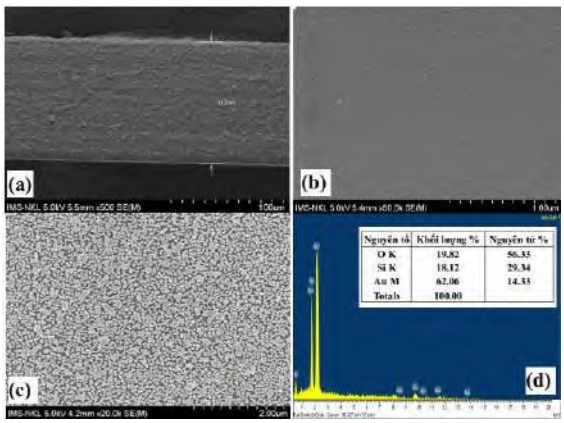


Hình 2: Sơ đồ hệ đo của cảm biến LSPR sử dụng D-MMF

Trong đó, một đầu sợi quang được nối với nguồn sáng phổ dải rộng (đèn halogen tungsten HL-2000, Ocean Optics, 360-2000 nm), đầu còn lại được kết nối với thiết bị phân tích quang phổ USB4000+ UV-VIS-NIR (Ocean Optics, 300-1050 nm). Thiết bị quang phổ này được kết nối với máy vi tính thông qua cổng USB và thu nhận dữ liệu phổ theo thời gian thực thông qua phần mềm chuyên dụng. Vùng cảm biến được đặt trong buồng đo chứa mẫu phân tích. Tại đây, chùm sáng từ nguồn sáng truyền trong sợi quang đến vùng cảm biến D-MMF sẽ sinh ra sóng trường evanescence trên bề mặt cảm biến, kích thích cộng hưởng plasmon bề mặt tại các AuNPs và tương tác với dung dịch mẫu đo. Cuối cùng, chùm sáng truyền đến đầu ra được thu nhận và phân tích phổ để đánh giá tín hiệu cảm biến.

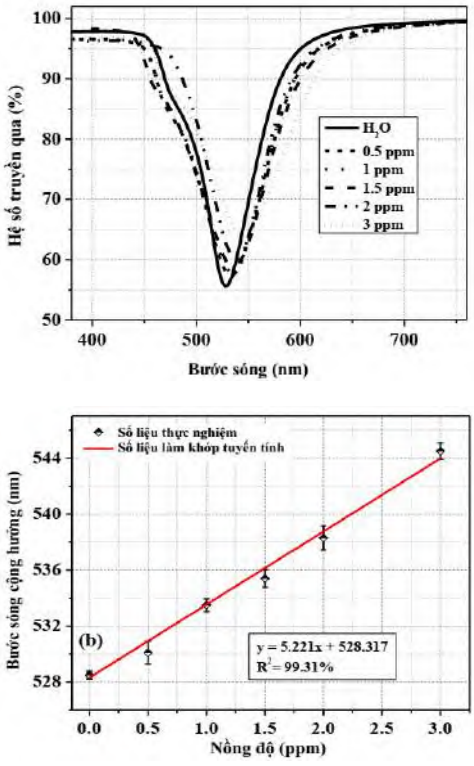
KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Đặc trưng hình thái và thành phần của bề mặt vùng cảm biến của D-MMF được phân tích bằng thiết bị FE-SEM, Hitachi S4800, Nhật Bản kết hợp với phổ tán xạ tia X năng lượng (EDX), được trình bày chi tiết trong Hình 3.



Hình 3: Ảnh SEM vùng cảm biến của D-MMF: (a) sau khi mài cạnh, (b) sau khi làm nhẵn bề mặt, (c) ảnh SEM, (d) phổ EDX sau khi AuNPs được tổng hợp

Trong Hình 3(a) với hình ảnh SEM của bề mặt của vùng cảm biến D-MMF sau khi đánh bóng cạnh ở độ phóng đại thấp (×500) cho thấy rõ ràng cấu trúc hình chữ D được hình thành với độ sâu đánh bóng chính xác là 52,18 µm. Tuy nhiên, bề mặt sau khi đánh bóng cơ học có độ nhám tương đối cao, điều này sẽ làm tăng hiện tượng tán xạ của sóng trường evanescence và dẫn đến suy giảm cường độ tín hiệu trong phổ cộng hưởng LSPR, ảnh hưởng đến độ nhạy của cảm biến. Để khắc phục vấn đề này, quy trình ăn mòn hóa học đã được áp dụng nhằm làm nhẵn bề mặt đánh bóng. Kết quả được minh chứng qua ảnh SEM ở độ phóng đại cao (×50.000) trong Hình 3(b), cho thấy bề mặt sợi sau ăn mòn trở nên mịn hơn đáng kể. Sự cải thiện về độ nhám này giúp nâng cao hiệu suất tương tác giữa sóng trường evanescence và các cấu trúc plasmon kim loại. Điều này góp phần cải thiện độ ổn định của tín hiệu và tăng cường độ nhạy của cảm biến LSPR. Phân tích ảnh SEM có độ phóng đại ×20.000 tại Hình 3(c) xác nhận sự hình thành lớp AuNPs trên vùng cảm biến sau khi thực hiện tổng hợp bằng phương pháp quang hóa với sự hỗ trợ bởi laser. Các hạt AuNPs có dạng hình cầu với đường kính trung bình khoảng 56 nm được phân bố đều trên bề mặt vùng cảm biến D-MMF. Điều này khẳng định hiệu quả của phương pháp tổng hợp AuNPs bằng chiếu sáng laser trong việc tạo ra lớp plasmon đồng nhất, đáp ứng yêu cầu cho cảm biến LSPR hiệu suất cao. Để kiểm chứng thành phần nguyên tố của vùng cảm biến sau khi tổng hợp AuNPs, phổ EDX đã được đo và thể hiện trong Hình 3(d). Phổ EDX cho thấy các đỉnh đặc trưng của vàng (Au), silic (Si) và oxy (O), phù hợp với các thành phần cấu tạo của cấu trúc cảm biến. Bảng chèn trong Hình 3(d) trình bày tỷ lệ nguyên tử và tỷ lệ khối lượng tương ứng, khẳng định sự hiện diện của lớp AuNPs cùng với thành phần silica (SiO_2) của sợi quang. Cơ chế hình thành AuNPs trên bề mặt vùng cảm biến D-MMF có thể được giải thích: khi vùng cảm biến hình chữ D được ngâm trong dung dịch tăng trưởng chứa hạt mầm vàng và $HAuCl_4$, và được chiếu sáng bằng nguồn laser đỏ (650 nm, 820 mW) trong 5 phút, một trường điện từ cục bộ mạnh được tạo ra tại giao diện sợi - dung dịch. Trường này sinh lực hấp dẫn quang học, kéo các hạt mầm vàng về phía bề mặt sợi và cố định tại đó [4]. Sau khi cố định, sự cộng hưởng plasmon bề mặt được kích hoạt, thúc đẩy quá trình khử nhanh các ion Au^{3+} còn lại trong dung dịch, dẫn đến sự tăng trưởng thành các hạt AuNPs [5]. Việc lựa chọn tham số laser phù hợp là yếu tố then chốt đảm bảo hiệu quả của quá trình này. Trong nghiên cứu, bộ thông số gồm bước sóng 650 nm, công suất 820 mW và thời gian chiếu sáng 5 phút đã cho kết quả phân bố hạt đồng đều và tín hiệu LSPR ổn định.



Hình 4: (a) Phổ truyền qua LSPR và (b) mối quan hệ giữa bước sóng cộng hưởng LSPR với các nồng độ permethrin khác nhau được đo bằng cảm biến LSPR sử dụng D-MMF

Để minh chứng tính khả thi của cảm biến, thuốc trừ sâu permethrin được chọn làm chất phân tích. Dung dịch gốc 13 mL permethrin với nồng độ 1000 ppm được pha bằng cách hòa tan 10 mg permethrin tinh khiết vào 12,62 mL methanol, sau đó pha loãng bằng nước tinh khiết để thu được các nồng độ từ 0,5 ppm đến 3 ppm. Methanol được chọn làm dung môi hòa tan ban đầu do permethrin kém tan trong nước [6]. Hàm lượng methanol trong dung dịch đảm bảo ở mức thấp để không ảnh hưởng đến hiệu suất cảm biến. Phổ truyền qua LSPR ứng với các nồng độ permethrin được thể hiện trong Hình 4(a). Kết quả cho thấy bước sóng cộng hưởng LSPR dịch chuyển về phía bước sóng dài (red-shift) khi nồng độ permethrin tăng, phản ánh sự tương tác rõ ràng giữa trường plasmon và chất phân tích.

Mỗi nồng độ được đo lặp lại năm lần để đảm bảo độ tin cậy và tính tái lặp. Độ sai số nhỏ giữa các phép đo khẳng định độ ổn định và khả năng tái sử dụng của cảm biến. Phân tích hồi quy tuyến tính được thực hiện và thể hiện trong Hình 4(b), với phương trình hiệu chuẩn:

$$y = 5.221x + 528.317 \quad (1)$$

trong đó: x là nồng độ permethrin (ppm); y là bước sóng cộng hưởng (nm). Giới hạn phát hiện (LOD) được tính theo công thức [3]:

$$LOD = \frac{3s}{k} \quad (2)$$

với s = 0.209 nm (độ lệch chuẩn của tín hiệu nền) và k = 5.221 nm/ppm. Kết quả, LOD của cảm biến đạt 0.12 ppm. Những kết quả trên cho thấy cảm biến LSPR sợi quang hình chữ D không chỉ có độ nhạy cao mà còn có tiềm năng ứng dụng trong việc phát hiện định lượng dư lượng thuốc trừ sâu permethrin trong môi trường và nông nghiệp.

KẾT LUẬN

Trong nghiên cứu này, một cảm biến hóa học dựa trên cộng hưởng plasmon bề mặt cục bộ (LSPR) sử dụng D-MMF được trang trí các hạt AuNPs đã được chế tạo thành công bằng phương pháp phương pháp quang hóa với sự hỗ trợ bởi laser. Phương pháp này mang lại nhiều ưu điểm vượt trội như đơn giản, chi phí thấp, sử dụng hiệu quả vật liệu và hóa chất, đồng thời không đòi hỏi thiết bị chế tạo phức tạp hay chuyên dụng. Cảm biến sau đó được ứng dụng để phát hiện dung dịch thuốc trừ sâu permethrin, với mối tương quan rõ ràng giữa nồng độ permethrin và bước sóng cộng hưởng LSPR. Kết quả cho thấy cảm biến có khả năng phát hiện ổn định và tái lặp cao, với mối quan hệ tuyến tính giữa bước sóng cộng hưởng và nồng độ permethrin, và đạt giới hạn phát hiện thấp đến 0,12 ppm. Những kết quả đạt được này cho thấy tiềm năng lớn của cảm biến LSPR dựa trên sợi quang đa mode trong việc phát hiện chính xác và nhạy thuốc trừ sâu permethrin. Hơn nữa, sự thành công của cảm biến này mở ra triển vọng ứng dụng rộng rãi công nghệ LSPR sợi quang trong các lĩnh vực an toàn nông nghiệp, giám sát môi trường.

Lời cảm ơn: Công trình này được thực hiện với sự hỗ trợ về tài chính của nhiệm vụ thuộc các hướng KHCN ưu tiên cấp Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, mã số: VAST 03.01/24-25.

Tài liệu tham khảo

1. Z.X. Hong, Z. Xue, L.G. Xue, G.Q. Peng, Z. Yanan, Z. Yong, Biosensors, vol. 13, pp. 405 (2023).
2. M.K. Hyeong, U. Minhee, H.J. Dae, Y.L. Ho, H.P. Jae, K.L. Seung, Sensors and Actuators: B - Chemical, vol. 280, pp. 183 (2019).
3. T.B. Pham, T.H.C. Hoang, V.C. Nguyen, D.C. Vu, H. Bui, V.H. Pham, Optical Materials, vol. 126, pp. 112196 (2022).
4. Y. Zhai, J.S. DuChene, Y.C. Wang, J. Qiu, A.C.J. Peck, B. You, W. Guo, B. DiCiaccio, K. Qian, E.W. Zhao, F. Ooi, D. Hu, D. Su, E. A. Stach, Z. Zhu, W.D. Wei, Nature Materials, vol. 15, pp. 889 (2016).
5. R.L. Zachary, C. Luca, D.N. Brendan, H. John, T. Runze, A.S. Irvin, G. Luca, A.H. Robert, N. Svetlana, ACS Nano, vol. 19, pp. 9378 (2025).
6. T.B. Pham, T.H.C. Hoang, V.H. Pham, V.C. Nguyen, T.V. Nguyen, D.C. Vu, V.H. Pham and H. Bui, Scientific Reports, vol. 9, pp. 12590 (2019).

TÁN XẠ RAMAN TĂNG CƯỜNG BỀ MẶT TRÊN CƠ SỞ NANODENDRITES Ag: MỘT CÔNG CỤ PHÂN TÍCH HOÁ HỌC ĐỘ NHẠY CAO

Nguyễn Việt Tuyên[1], Trần Văn Tân[1], Phạm Nguyên Hải[1], Nguyễn Cảnh Việt[1], Trần Thị Ngọc Anh[1], Sái Công Doanh[1], Nguyễn Quang Hoà[1], Nguyễn Trọng Tâm[2], Phạm Thị Hồng[1], Lê Thị Hải Yến[1], Lê Minh Phương[1], Ngạc An Bang[1], Trần Thị Hà[3,*]

[1]Khoa Vật lý, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội, Số 334 Nguyễn Trãi, Thanh Xuân, Hà Nội
[2]Khoa Cơ sở - Cơ bản, Trường Đại học Hàng hải Việt Nam, Số 484 Lạch Tray, Phường Lê Chân, Hải Phòng, Việt Nam
[3]Khoa Khoa học Cơ bản, Trường Đại học Mỏ - Địa chất, Số 18 Phố Viên, Phường Đông Ngạc, Hà Nội, Việt Nam

*Email: tranthiha@humg.edu.vn

Tóm tắt:

Trong nghiên cứu này, chúng tôi trình bày một phương pháp chế tạo cảm biến tán xạ Raman tăng cường bề mặt (SERS) dựa trên cấu trúc nanodendrites bạc (Ag) bằng phương pháp khử hóa học đơn giản, nhanh chóng và tiết kiệm chi phí. Phương pháp này cho phép hình thành các cấu trúc nanodendrites Ag có hình thái và diện tích bề mặt lớn phù hợp cho khả năng tăng cường tín hiệu Raman. Kết quả thực nghiệm chứng minh rằng đế SERS nanodendries Ag thể hiện độ nhạy cực cao, thể hiện bằng giới hạn phát hiện methylene blue (MB) xuống đến mức femtomolar. Hơn nữa, một mối tương quan logarit giữa nồng độ MB và cường độ Raman đã được thiết lập, với hệ số tuyến tính là 0,98, cho thấy độ chính xác cao của phương pháp này. Với ưu điểm quy trình đơn giản, thiết bị yêu cầu không phức tạp và khả năng tạo ra đế SERS đồng đều, phương pháp này hứa hẹn khả năng ứng dụng rộng rãi trong phát hiện nhanh các chất phân tích ở nồng độ thấp. Đặc biệt, cấu trúc nanodendrites Ag có tiềm năng lớn trong các lĩnh vực như giám sát môi trường, phân tích sinh học và kiểm soát an toàn thực phẩm, nơi yêu cầu độ nhạy cao và tính ổn định trong đo đạc.

Từ khóa: Nanodendrites Ag, tán xạ Raman tăng cường bề mặt, khử hóa học.

GIỚI THIỆU

Trong vài thập niên trở lại đây, nhu cầu cao phát hiện các phân tử đặc trưng với độ nhạy và độ chọn lọc cao, đồng thời không phá huỷ mẫu, đã trở thành một vấn đề đầy thách thức [1-3]. Điều này đặc biệt cấp thiết trong các lĩnh vực như chẩn đoán y sinh, giám sát môi trường và kiểm soát an toàn thực phẩm, nơi việc xác định giới hạn phát hiện là yếu tố quyết định để nhận diện các hợp chất độc hại hoặc dấu vết sinh học. Khả năng nhận biết và định lượng các chất ở nồng độ cực nhỏ không chỉ mở ra cơ hội chẩn đoán bệnh từ giai đoạn sớm mà còn đóng vai trò trọng yếu trong việc kiểm soát và truy vết các tác nhân nguy hiểm.

Trong bối cảnh đó, tán xạ Raman tăng cường bề mặt (SERS) đã nhận được biết đến như một công cụ phân tích mạnh mẽ, được ứng dụng rộng rãi trong giám sát môi trường [4, 5], y học và nghiên cứu sinh học [6-8]. Khả năng cung cấp thông tin đặc trưng của phân tử mà không phá hủy mẫu khiến SERS trở thành phương pháp không thể thiếu trong các nghiên cứu yêu cầu độ nhạy và độ chính xác cao.

Cùng với sự gia tăng nhu cầu thực tế, phát triển đế SERS xu hướng sản xuất quy mô lớn, chi phí hợp lý nhưng vẫn đảm bảo hiệu suất cao và tính đồng nhất. Điều này đòi hỏi không chỉ cần phương pháp chế tạo đơn giản mà cần tối ưu hóa các quy trình chế tạo nhằm bảo đảm tính tái lập, ổn định và tương thích với điều kiện thương mại hóa. Trong sản xuất công nghiệp, yếu tố bền vững, hiệu quả và giá thành luôn là những tiêu chí then chốt.

Nhiều phương pháp chế tạo đã được khai thác nhằm đạt cấu trúc nano tối ưu cho hiệu suất SERS, bao gồm tổng hợp hóa học [9], quang khắc [10, 11], lắng đọng hơi hóa học [12, 13] và kỹ thuật phun phủ [14]. Các phương pháp quang khắc và lắng đọng hơi vật lý cho phép kiểm soát chính xác hình thái, kích thước và sắp xếp cấu trúc nano, tạo ra các bề mặt có độ trật tự cao. Tuy nhiên, chúng thường yêu cầu quy trình phức tạp, nhiều bước, cần môi trường phòng sạch và hệ thống thiết bị đắt đỏ, khiến khả năng mở rộng và ứng dụng đại trà bị hạn chế.

Ngược lại, các kỹ thuật hóa học, đặc biệt là khử hóa học mang đến một hướng tiếp cận đơn giản, dễ mở rộng và chi phí thấp. Dù khả năng kiểm soát trật tự tầm xa còn hạn chế, chúng lại ưu việt trong việc tạo

ra các cấu trúc nano phân nhánh, tiêu biểu là nanodendrites bạc, vốn có diện tích bề mặt lớn và tập trung dày đặc các "điểm nóng" điện từ. Những đặc trưng này làm gia tăng đáng kể khả năng khuếch đại tín hiệu Raman, biến chúng thành lựa chọn lý tưởng cho các ứng dụng của SERS trong thực tiễn.

Tuy nhiên, việc chế tạo nanodendrites bạc vẫn đối mặt với thách thức trong việc duy trì đồng thời độ nhạy cao, độ đồng nhất và sự ổn định, nhất là cho các ứng dụng yêu cầu giới hạn phát hiện cực thấp. Bên cạnh đó, cơ chế tăng cường tín hiệu trong SERS của cấu trúc này vẫn chưa được giải thích trọn vẹn do tính phức tạp hình thái.

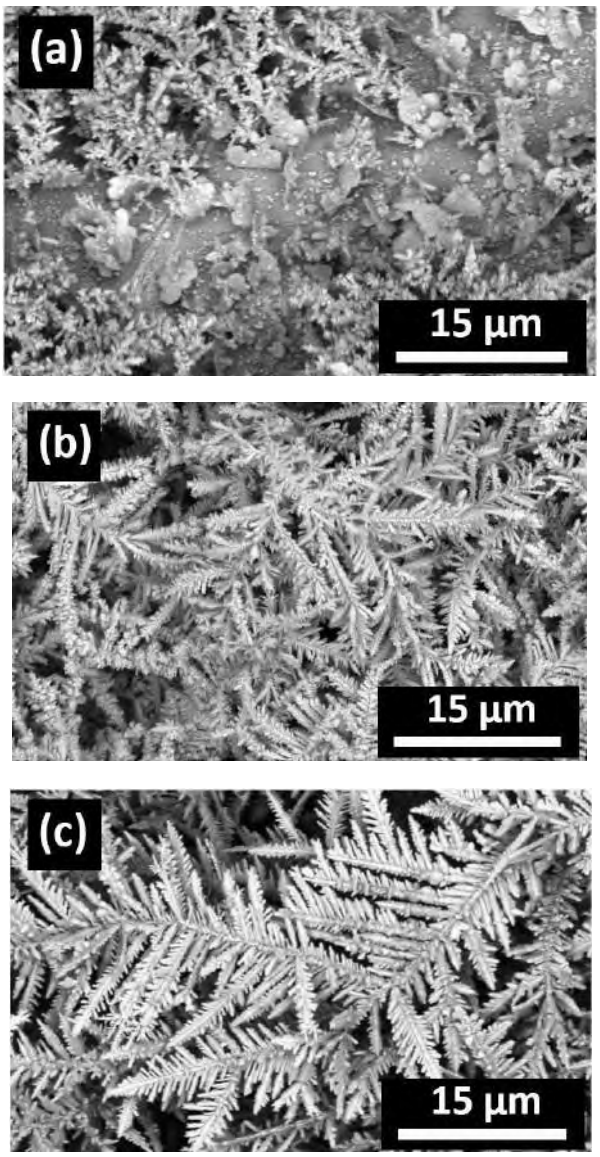
Trong nghiên cứu này, chúng tôi đề xuất phương pháp khử hóa học đơn giản để chế tạo đế SERS nanodendrites Ag có hiệu suất tăng cường hiệu quả, đạt giới hạn phát hiện ở mức femtomolar. Phương pháp này với quy trình đơn giản tạo ra hình thái nanodendrites phân bố đồng đều, diện tích bề mặt cao và chi phí thấp. Các kết quả đạt được không chỉ khẳng định tiềm năng của nanodendrites Ag cho các ứng dụng đòi hỏi độ nhạy và ổn định cao, mà còn mở ra triển vọng chế tạo hàng loạt đế SERS thông qua một quy trình đơn giản, khả thi và hiệu quả.

THỰC NGHIỆM

Ban đầu, sợi đồng (Cu) dài 5 cm, đường kính 0,025 cm được làm sạch bằng dung dịch HCl loãng 10 % kết hợp xử lý siêu âm nhằm loại bỏ lớp oxit và tạp chất bề mặt. Sau đó, mẫu được rửa tuần tự bằng aceton, ethanol và nước cất, rồi sấy khô bằng dòng khí nitơ. Sợi đồng sạch được ngâm trong dung dịch $AgNO_3$ ở nồng độ 6 mM trong các khoảng thời gian khác nhau từ 10 phút đến 30 phút để hình thành cấu trúc Ag có hình thái nanodendrites. Cuối cùng đế thu được tiếp tục được rửa bằng nước cất trước khi tiến hành phân tích.

Hiệu suất của các đế SERS được đánh giá với methylene blue (MB) làm phân tử dò ở các nồng độ khác nhau. Trong mỗi phép đo, 20 µL dung dịch MB được nhỏ lên bề mặt đế SERS nanodendrites Ag. Mỗi đế được đo tại 20 điểm khác nhau và 5 đế được sử dụng cho cùng một nồng độ để đảm bảo độ tin cậy và tính lặp lại của kết quả. Tín hiệu SERS được khảo sát bằng hệ quang phổ Raman LabRAM HR 800 (Horiba Jobin Yvon) với nguồn laser He-Ne bước sóng 632,8 nm và thấu kính phóng đại 50x. Hình thái bề mặt và thành phần nguyên tố được phân tích bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM) Thermo Scientific Phenom XL G2 Desktop tích hợp hệ EDS.

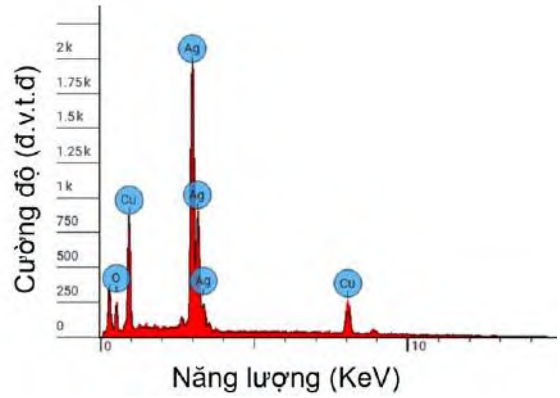
KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN



Hình 1: Ảnh SEM của các cấu trúc nanodendrites Ag được tổng hợp tại các thời gian tổng hợp khác nhau: (a) 10 phút, (b) 20 phút, và (c) 30 phút

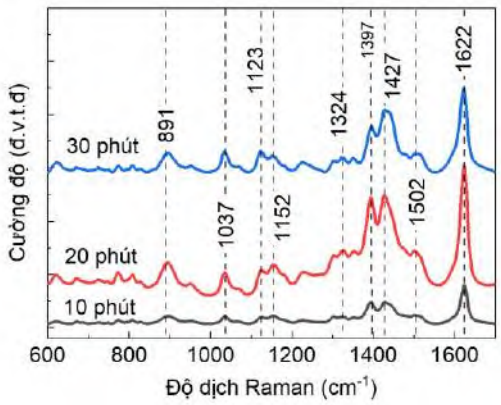
Hình 1 biểu diễn ảnh SEM của các mẫu Ag nanodendrites tổng hợp ở các thời gian khác nhau. Ở thời gian 10 phút (Hình 1a), cấu trúc nanodendrites Ag mới ở giai đoạn hình thành ban đầu với mật độ thấp, các nhánh sơ cấp ngắn và ít phân nhánh thứ cấp. Sau 20 phút (Hình 1b), các nhánh sơ cấp phát triển dài hơn và xuất hiện nhiều nhánh thứ cấp hơn. Sự gia tăng về độ phức tạp cấu trúc được cho là bắt nguồn từ quá trình hấp thụ và gắn kết liên tục của các ion Ag^+, tạo ra cấu trúc phân nhánh rõ rệt hơn.

Tại 30 phút (Hình 1c), chiều dài nhánh phát triển dài hơn nữa, với mật độ nhánh thứ cấp tăng cao, hình thành hình thái nanodendrites với mật độ cao và phức tạp.



Hình 2: Phổ EDS của cấu trúc nanodendrites Ag với thời gian tổng hợp 20 phút

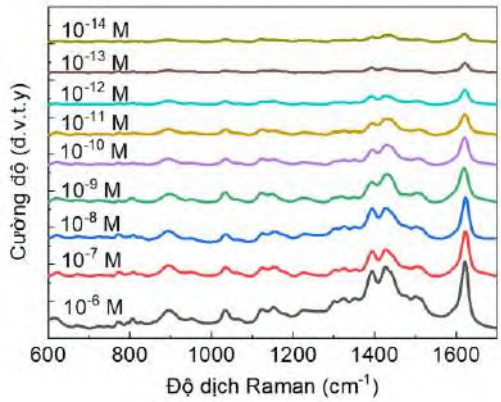
Phổ EDS được biểu diễn ở Hình 2 cho thấy các đỉnh Ag chiếm ưu thế, chứng tỏ cấu trúc nanodendrites có độ sạch cao, tín hiệu Cu xuất hiện do nền dây đồng.



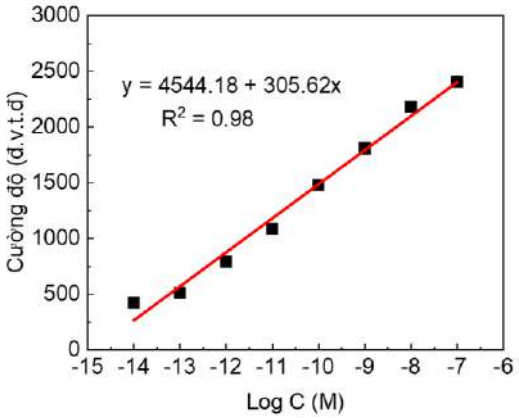
Hình 3: Phổ Raman của MB với nồng độ 10^{-8} M đã được khảo sát trên các đế nanodendrites Ag tổng hợp trong thời gian từ 10 phút đến 30 phút

Hình 3 trình bày phổ Raman của MB ở 10^{-8} M trên các đế SERS nanodendrites Ag tổng hợp tại các thời gian khác nhau. Các đỉnh đặc trưng của MB xuất hiện rõ ràng phù hợp với các công bố trước đây [15, 16].

Cường độ Raman đạt cực đại với mẫu tổng hợp ở thời gian 20 phút, bắt đầu suy giảm khi tăng thời gian tổng hợp đến 30 và thấp nhất ở 10 phút. Điều này có thể được giải thích ở thời gian 20 phút cho hình thái và kích thước nanodendrites tối ưu, tạo mật độ "điểm nóng" cao nhất. Ở thời gian ngắn dẫn đến cấu trúc nanodendrites chưa phát triển hoàn thiện, trong khi quá dài khiến hình thái nanodendrites phát triển quá lớn, giảm diện tích bề mặt hiệu quả. Do đó đế SERS nanodendrites Ag tổng hợp ở thời gian 20 phút.



Hình 4: Phổ Raman của xanh Methylene được khảo sát ở các nồng độ khác nhau



Hình 5: Đồ thị mô tả sự phụ thuộc của cường độ SERS và logarit nồng độ MB tại đỉnh 1622 cm^{-1}

Hình 4 biểu diễn phổ Raman của methylene blue ở các nồng độ từ 10^{-14}-10^{-6} M, thu được trên đế SERS cấu trúc nanodendrites Ag được chế tạo với thời gian tổng hợp tối ưu là 20 phút. Các đỉnh Raman đặc trưng của MB vẫn được nhận diện rõ ràng ngay cả tại nồng độ thấp nhất 10^{-14} M, cho thấy khả năng tăng cường tín hiệu Raman vượt trội của đế SERS này. Giới hạn phát hiện của đế SERS nanodendrites Ag đạt được ở mức femtomolar.

Hình 5 thể hiện mối quan hệ tuyến tính cao (R^2 = 0,98) giữa cường độ SERS và logarit nồng độ MB, cho thấy độ tin cậy và khả năng định lượng của hệ đo. Đường hồi quy tuyến tính này khẳng định hiệu suất tái tạo tốt của đế SERS nanodendrites Ag, đồng thời chứng minh vật liệu không chỉ phù hợp cho phát hiện có độ nhạy cao mà còn tiềm năng trong phân tích định lượng ở nồng độ thấp, đặc biệt trong các ứng dụng sinh học và môi trường.

KẾT LUẬN

Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã đề xuất một phương pháp chế tạo đơn giản và hiệu quả cao để chế tạo đế SERS trên cơ sở cấu trúc nanodendrites Ag, với quy trình khử hóa học tiết kiệm chi phí. Các đế SERS thu được có độ nhạy cao, đảm bảo hiệu suất ổn định và đáng tin cậy trong nhiều ứng dụng phân tích. Với giới hạn phát hiện cực thấp, các đế SERS này cho phép phát hiện các phân tử ở nồng độ vết, mở ra tiềm năng lớn trong chẩn đoán sớm bệnh, giám sát môi trường và kiểm soát an toàn thực phẩm.

Lời cảm ơn: Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển khoa học và công nghệ Quốc gia (NAFOSTED) trong đề tài mã số 103.02-2023.100.

Tài liệu tham khảo

[1] K. Kant, et al., Nanoscale Horiz., 9, 2085-2166 (2024).

[2] S. Menon, M. R. Mathew, S. Sam, K. Keerthi, K. G. Kumar, J. Electroanal. Chem., 878, 114596 (2020).

[3] C. Zhu, G. Yang, H. Li, D. Du, Y. Lin, Anal. Chem., 87, 230-249 (2015).

[4] T.T.X. Ong, E.W. Blanch, O.A.H. Jones, Sci. Total Environ., 720, 137601 (2020).

[5] L.R. Terry, et al., Anal. Sci. Adv., 3, 113-145 (2022).

[6] W. Xie, S. Schlücker, Phys. Chem. Chem. Phys., 15, 5329-5344 (2013).

[7] X.S. Zheng, I.J. Jahn, K. Weber, D. Cialla-May, J. Popp, Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc., 197, 56-77 (2018).

[8] H. Chang, W. Hur, H. Kang, B. H. Jun, Light: Sci. Appl., 14, 1-24 (2025).

[9] S. Qin, et al., Opt. Mater., 159, 116548 (2025).

[10] K. Srivastava, et al., Micro Nano Eng., 23, 100267 (2024).

[11] V. Suresh, L. Ding, A. B. Chew, F. L. Yap, ACS Appl. Nano Mater., 1, 886-893 (2018).

[12] C. G. Farling, M. C. Stackaruk, C. C. Pye, C. L. Brosseau, Phys. Chem. Chem. Phys., 23, 20065-20072 (2021).

[13] L. Chin-Heng, T. Chun-Hung, L. Ding-Zheng, Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc., 306, 123563 (2024).

[14] J. Cailletaud, et al., Talanta, 188, 584-592 (2018).

[15] V.T. Tran, et al., Appl. Surf. Sci., 657, 159785 (2024).

[16] C. Awada, C. Dab, M. G. Grimaldi, A. Alshoaibi, F. Ruffino, Sci. Rep., 11, 1-13 (2021).

PHÁT TRIỂN ĐẾ SERS DỰA TRÊN DÂY NANO CuO ĐÍNH HẠT NANO Au ĐỂ PHÁT HIỆN PHENOL TRONG NƯỚC SINH HOẠT

Lê Minh Phương[1], Nguyễn Việt Tuyên[1,*], Nguyễn Công Toản[1], Trần Văn Tân[1], Phạm Nguyên Hải[1], Ngạc An Bang[1], Trần Thị Hà[2]

[1]Khoa Vật lý, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội, Số 334 Nguyễn Trãi, Thanh Xuân, Hà Nội
[2]Khoa Khoa học Cơ bản, Trường Đại học Mỏ - Địa chất, Số 18 Phố Viên, Đông Ngạc, Hà Nội

*Email: nguyenviettuyen@hus.edu.vn

Tóm tắt:

Phenol là một trong những hợp chất độc hại có trong nước thải và nước sinh hoạt, đòi hỏi các phương pháp phát hiện có độ nhạy và độ chọn lọc cao. Để đáp ứng yêu cầu này, nghiên cứu này đề xuất một đế SERS được chế tạo từ các dây nano CuO đính hạt nano Au bằng phương pháp gia nhiệt Joule-Lenz và phương pháp phún xạ DC. Sau khi chế tạo, các tính chất của đế SERS đã được nghiên cứu bằng cách sử dụng phenol làm chất phân tích. Kết quả cho thấy cấu trúc vật liệu có khả năng khuếch đại Raman đáng kể, với giới hạn phát hiện thấp đạt tới 10^{-7} g/L. Đế SERS có tiềm năng trong việc phân tích hàm lượng phenol trong nước sinh hoạt, đáp ứng các tiêu chuẩn an toàn tại Việt Nam.

Từ khóa: Dây nano CuO đính hạt nano Au, gia nhiệt Joule-Lenz, phenol.

GIỚI THIỆU

Gần đây, việc tổng hợp các vật liệu nano đã thu hút được nhiều sự quan tâm của các nhà nghiên cứu bởi những ưu điểm vượt trội và ứng dụng to lớn của chúng trong khoa học và công nghệ. Nhờ kích thước nhỏ, hình dạng đa dạng và thành phần độc đáo, vật liệu nano đã có những tính chất nổi bật hơn so với vật liệu thông thường. Trong số các vật liệu nano, cấu trúc nano oxit đồng (CuO) đã trở thành một chủ đề nóng và thu hút sự quan tâm nghiên cứu sâu rộng do các tính chất đặc biệt của chúng [1, 2]. Cấu trúc nano CuO được nghiên cứu rộng rãi nhờ tính ổn định, khả năng chịu nhiệt tốt, thân thiện với môi trường, dễ chế tạo và đặc biệt là giá thành thấp. Ngoài ra, CuO là một vật liệu bán dẫn với nhiều ứng dụng rộng rãi trong các lĩnh vực cảm biến, môi trường và thiết bị điện tử [3],… Một số ứng dụng tiêu biểu có thể nói đến như: cảm biến khí, cảm biến sinh học, siêu tụ điện, xử lý các chất ô nhiễm vô cơ, quang xúc tác,... khiến nó trở thành lựa chọn tiềm năng trong vật liệu bán dẫn [4].

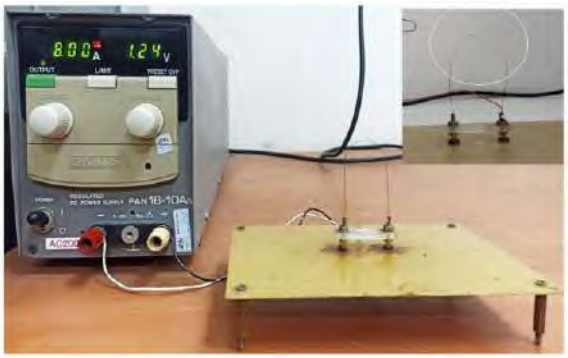
Phenol là một hợp chất độc hại phổ biến, thường có mặt trong nước thải từ nhiều ngành công nghiệp khác nhau như luyện thép, sản xuất nhựa tổng hợp,... Chỉ với liều lượng từ 50-500 mg/kg, phenol đã có thể gây tử vong ở người khi hấp thụ qua đường tiêu hóa [5-8]. Do đó, việc phát hiện và giám sát nồng độ phenol trong môi trường nước là hết sức cần thiết nhằm bảo vệ sức khỏe cộng đồng. Để phát hiện phenol và các dẫn xuất của nó trong môi trường nước với độ nhạy cao, các phương pháp phân tích hiện đại như khối phổ, sắc ký lỏng hiệu năng cao, phương pháp điện hóa và đặc biệt phương pháp tán xạ Raman tăng cường bề mặt (SERS) đã được sử dụng.

Tán xạ Raman tăng cường bề mặt (SERS) là một kỹ thuật được sử dụng rộng rãi trong nghiên cứu các hiện tượng bề mặt. Nhờ độ nhạy cao, SERS nghiên cứu cấu trúc của các phân tử hấp phụ ngay cả ở nồng độ rất thấp. SERS dựa trên việc sử dụng bề mặt kim loại để khuếch đại tín hiệu Raman của phân tử tán xạ. Sự kết hợp giữa đế SERS nanocomposite bán dẫn/kim loại quý có thể được tái sử dụng do có khả năng quang xúc tác [9]. Khi kết hợp với hạt nano Au, CuO có thể tạo ra mật độ đáng kể các "điểm nóng"- nơi cường độ trường điện từ khuếch đại mạnh mẽ. Những "điểm nóng" này góp phần tăng cường đáng kể tín hiệu tán xạ Raman của các phân tử nằm trong vùng ảnh hưởng, từ đó nâng cao độ nhạy của phép đo, cho phép phát hiện phenol ở mức vi lượng.

THỰC NGHIỆM

Trong nghiên cứu này, các dây nano CuO được tổng hợp trên đế đồng bằng phương pháp gia nhiệt nhanh Joule-Lenz. Đầu tiên, các đế đồng dài 100 mm và đường kính 0,25 mm được loại bỏ khỏi lớp oxit bề mặt bằng cách ngâm trong dung dịch HCl 10 % trong 10 phút, sau đó rửa liên tục bằng axeton, etanol và nước cất hai lần, kết hợp với xử lý siêu âm trong 5 phút và sấy khô hoàn toàn. Các đế đồng đã xử lý được gắn trên điện cực và được kết nối với hệ thống gia nhiệt Joule-Lenz. Đế đồng được gia nhiệt

nhanh trong thời gian và cường độ dòng điện khác nhau. Sản phẩm thu được là các dây nano CuO với hình thái và cấu trúc đồng nhất. Để nâng cao hiệu suất của vật liệu trong các ứng dụng cảm biến quang học, đặc biệt là trong quang phổ Raman tăng cường bề mặt (SERS), các dây nano CuO được phủ một lớp vàng để tạo thành các cấu trúc nano lõi - vỏ CuO/Au bằng phương pháp phún xạ một chiều (JEOL JFC-1200). Các lớp vỏ vàng được tạo thành với độ dày khác nhau tương ứng với thời gian lắng đọng là 480 giây, trong điều kiện dòng điện 30 mA và áp suất chân không 8 Pa. Cấu trúc tinh thể của các mẫu được nghiên cứu bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) sử dụng thiết bị PANalytical EMPYREAN. Hình thái và kích thước của các cấu trúc nano được đánh giá bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM) Nova NanoSEM 450, kết hợp với phân tích quang phổ tia X tán xạ năng lượng (EDS) để xác định thành phần nguyên tố. Phổ Raman được thực hiện trên thiết bị LabRAM HR800 với nguồn kích thích laser 632,8 nm để đánh giá các đặc tính quang học và rung động của đế chế tạo. Đế SERS được ngâm trực tiếp trong dung dịch phenol, sau đó để khô tự nhiên và phổ Raman được thực hiện để nghiên cứu sự tăng cường tín hiệu.



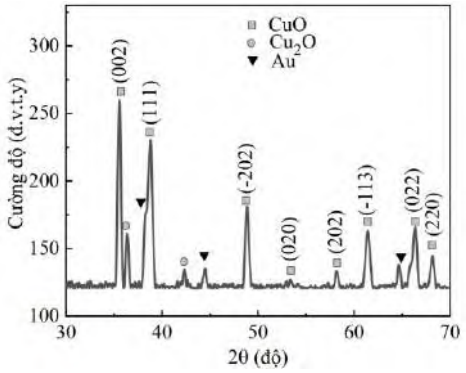
Hình 1: Ảnh chụp thiết bị gia nhiệt Joule-Lenz sử dụng để chế tạo các dây nano CuO/Au

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Bảng 1. Hằng số mạng của mẫu dây nano CuO chế tạo bằng phương pháp tự gia nhiệt Joule - Lenz

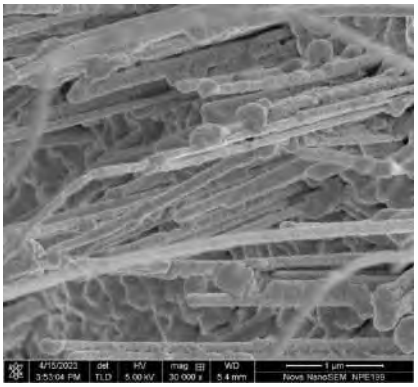
Hằng số mạng	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (Å)
Mẫu đã chế tạo	4,683	3,423	5,126	99,38
[10]	4,684	3,423	5,129	99,54

Từ giản đồ nhiễu xạ tia X (Hình 2), có thể thấy tinh thể CuO được chế tạo có cấu trúc đơn tà, với các thông số mạng tinh thể đã tính toán hoàn toàn phù hợp với cấu trúc và hằng số mạng của mẫu chuẩn [10]. Sự xuất hiện của pha Cu_2O liên quan đến lớp oxit được hình thành trong giai đoạn đầu của quá trình hoá [11].



Hình 2: Giản đồ nhiễu xạ tia X của dây nano CuO gia nhiệt sau khi phún xạ Au

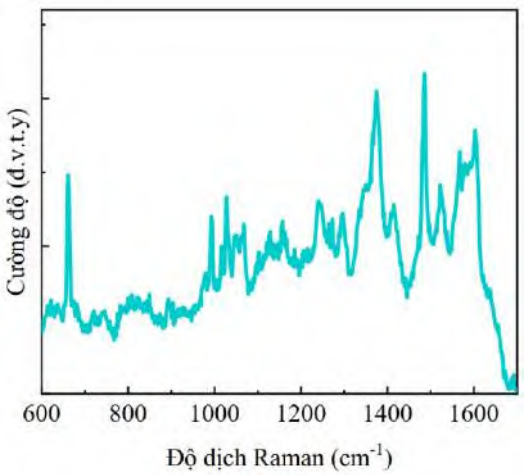
Ảnh SEM (Hình 3) cho thấy lớp vỏ Au sau khi được xử lý nhiệt có hiện tượng co lại và tạo thành các hạt nano phân bố khá đồng đều trên dây nano CuO. Phương pháp gia nhiệt nhanh có đặc điểm là tốc độ tăng và giảm nhiệt nhanh chóng, giúp kiểm soát tốt quá trình hình thành cấu trúc nano. Các điểm khắc này chính là những "hot spot" vùng có sự khuếch đại tín hiệu Raman lên nhiều lần. Cơ chế này liên quan đến hiện tượng cộng hưởng plasmon bề mặt cục bộ (LSPR): khi ánh sáng tới tương tác với hạt nano kim loại Au, các electron tự do dao động tập thể và cộng hưởng với tần số của sóng điện từ ngoài, làm tăng cường trường điện từ cục bộ, đặc biệt tại các điểm khắc giữa các hạt nano, từ đó tín hiệu Raman của các phân tử được khuếch đại lên nhiều lần.



Hình 3: Ảnh SEM của dây nano CuO/Au gia nhiệt sau khi phún xạ

Ở thời gian phún xạ ngắn, lớp vỏ Au còn mỏng, hình thái bề mặt dây nano CuO gần như không thay đổi nhiều so với ban đầu, do vậy mật độ hạt nano thấp nên các điểm "hot spot" cách xa nhau. Khi tăng thời gian phún xạ, lớp vỏ Au tăng, bề mặt trở nên gồ ghề và nhám, các hạt nano Au phân bố dọc theo dây nano CuO tạo ra nhiều vị trí tiếp xúc. Tại các vùng này, trường điện từ cục bộ được khuếch đại mạnh, mật độ "hot spot" tăng cao làm tăng cường tín hiệu

SERS so với bề mặt phẳng. Tuy nhiên, khi lớp vỏ Au quá dày, các hạt nano dễ kết tụ, tạo thành lớp vỏ liên tục hoặc các cụm hạt lớn. Điều này làm giảm mật độ các điểm khắc dẫn đến giảm hiệu ứng cộng hưởng plasmon và độ nhạy của đế SERS yếu. Như vậy, độ dày lớp Au cần được tối ưu hóa nhằm khả năng tăng cường tín hiệu SERS độ nhạy cao và ổn định nhất.



Hình 4: Phổ Raman của phenol trên dây nano CuO/Au gia nhiệt sau khi phún xạ

Tiếp theo, tôi sử dụng đế SERS đã xử lý nhiệt sau khi phún xạ để thử nghiệm nhận biết phenol ở nồng độ thấp. Hình 4 là kết quả đo Raman của dung dịch phenol nồng độ 10^{-6} g/L đo trên dây nano CuO đính hạt nano Au. Ta có thể quan sát được các đỉnh Raman đặc trưng tại 1370 cm^{-1}, 1600 cm^{-1} của phenol [10]. Kết quả thử nghiệm ban đầu cho thấy tiềm năng ứng dụng của đế SERS CuO/Au trong việc phân tích nhanh nồng độ phenol trong nước sinh hoạt, thay thế cho phương pháp truyền thống HPLC. Tuy nhiên, trong điều kiện tối ưu về hình thái bề mặt và độ dày lớp Au, giới hạn phát hiện có thể đạt đến 10^{-7} g/L. Ở các mẫu có độ dày lớp vỏ Au tối ưu và mật độ "hot spot" cao, tín hiệu Raman được khuếch đại mạnh hơn, cho phép phát hiện phenol ở nồng độ thấp hơn một bậc.

Bảng 2: So sánh giới hạn nhận biết nồng độ chất thử phenol với công bố khác

Hệ phân tích	Giới hạn nhận biết	Nhóm nghiên cứu
SiO_2/CNTs/AgNPs[12]	$9,4 \times 10^{-6}$ g/L	Jianjun Ding và cộng sự
$Ti_{17}O_{24}$[13]	10^{-6} g/L	Caiyun Liu và cộng sự
Dây nano CuO đính hạt nano Au	**10^{-6} g/L**	**Nghiên cứu này**

KẾT LUẬN

Trong nghiên cứu này, các dây nano CuO/Au được chế tạo bằng phương pháp Joule Lenz có mật độ cao và độ đồng đều về hình dạng, kích thước tốt hơn so với phương pháp oxi hoá nhiệt truyền thống. Quá trình gia nhiệt nhanh có tác dụng biến đổi từ cấu trúc dây nano CuO phủ Au thành cấu trúc dây nano CuO đính hạt nano Au và cho thấy khả năng tăng cường Raman hiệu quả. Thử nghiệm ban đầu cho thấy, đế SERS trên cơ sở dây nano CuO/Au thu được sau khi ủ nhiệt có thể phát hiện phenol ở nồng độ 10^{-6} g/L, đáp ứng được yêu cầu kiểm nghiệm chất lượng nước sinh hoạt theo tiêu chuẩn Việt Nam, quy định bởi Bộ Y tế [14]. Các dây nano CuO đính hạt nano Au sử dụng làm đế SERS với khả năng tăng cường tốt, độ nhạy cao, mở ra tiềm năng định hướng ứng dụng trong các lĩnh vực khác như y sinh và môi trường.

Lời cảm ơn: Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển khoa học và công nghệ Quốc gia (NAFOSTED) trong đề tài mã số 103.02-2023.100.

Tài liệu tham khảo

1. P. Chand, A. Gaur, A. Kumar, Superlattices Microstruct., 60, 129-138 (2013).
2. S.K. Maji, N. Mukherjee, A. Mondal, B. Adhikary, B. Karmakar, J. Solid State Chem., 183, 1900-1904 (2010).
3. A.K. Sibhatu, G. K. Weldegebrieal, S. Sagadevan, N. N. Tran, V. Hessel, Chemosphere, 300, 134623 (2022).
4. R.S. Juang, S.Y. Tsai, Biochem. Eng. J., 31, 133-140 (2006).
5. J. Michałowicz, W. Duda, Pol. J. Environ. Stud., 16, 347-362 (2007).
6. M.C. Meena, R. Band, G. Sharma, Iranian J. Toxicol., 8, 1222-1224 (2015).
7. A. A. Gami, J. Environ. Microbiol. Toxicol., 2, 11-23 (2014).
8. H. Shadnia, J. S. Wright, Chem. Res. Toxicol., 21, 1197-1204 (2008).
9. Q. Yang, J. Wang, H. Wu, S. Qin, J. Pan, C. Li, Appl. Surf. Sci., 598 (2022).
10. A. Bhattacharjee, M. Ahmaruzzaman, Mater. Lett., 166, 171-174 (2016).
11. T. H. Tran, et al., J. Cryst. Growth, 505, 33-37 (2019).
12. J. Ding, et al., J. Nanopart. Res., 25 (2023).
13. C. Liu, et al., Anal. Chem., 92, 5929-5936 (2020).

CHẾ TẠO VÀ NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT QUANG ĐIỆN HÓA CỦA VẬT LIỆU AgI/TiO_2

Nguyễn Văn Nghĩa*, Nguyễn Ngọc Khoa Trường, Nguyễn Minh Vương, Cao Trọng Pháo, Hoàng Nhật Hiếu

Khoa Khoa học tự nhiên, Trường Đại Học Quy Nhơn, Số 170 An Dương Vương, Quy Nhơn Nam, Gia Lai

*Email: nguyenvannghia@qnu.edu.vn

Tóm tắt:

Vật liệu composite AgI/TiO_2 được tổng hợp trên đế dẫn FTO đóng vai trò làm điện cực quang. TiO_2 có cấu trúc thanh nano mọc trực tiếp trên đế FTO bằng phương pháp thủy nhiệt. Vật liệu AgI lai ghép lên TiO_2 bằng phương pháp hấp thụ và phản ứng từng lớp ion. Cấu trúc, hình thái, tính chất quang của vật liệu được đặc trưng bằng các phổ XRD, FE-SEM, UV-Vis. Tính chất quang điện hóa vật liệu được đặc trưng bằng phương pháp quét thế tuyến tính. Kết quả cho thấy vật liệu có tiềm năng ứng dụng trong xúc tác quang điện hóa.

Từ khóa: AgI/TiO_2/FTO, điện cực quang, quang điện hóa.

GIỚI THIỆU

Quá trình quang điện hoá tách nước với sản phẩm là hydrogen và oxygen hứa hẹn chuyển đổi năng lượng mặt trời thành nhiên liệu hydro, một nguồn năng lượng sạch, có thể tái tạo và có hiệu suất cao. Hiệu suất chuyển đổi năng lượng hydro được quyết định bởi vật liệu làm điện cực quang, vật liệu này phải thỏa mãn yêu cầu: khả năng hấp thụ ánh sáng cao và vận chuyển điện tử nhanh. Kể từ khi phản ứng phân hủy nước trong tế bào quang điện hóa sử dụng điện cực quang TiO_2 được công bố bởi A. Fujishima and K. Honda vào năm 1972 [1] thì một loạt các hệ vật liệu khác nhau cũng đã được các nhà khoa học nghiên cứu. Trong hệ quang điện hóa, vật liệu bán dẫn làm điện cực quang phải ổn định hóa học với khe năng lượng gần 1,8 eV làm nhiệm vụ hấp thụ một phần ánh sáng của phổ mặt trời [2]. Những vật liệu bán dẫn như TiO_2 [3], $SrTiO_2$ [4] và SnO_2 [5],... có độ ổn định hóa học cao, tuy nhiên khe năng lượng khá lớn, không thể hấp thụ một tỷ phần lớn ánh sáng nhìn thấy. Ngược lại, những vật liệu có khe năng lượng thấp như Si [6], GaAs [7] và InP [8] thì dễ bị ăn mòn khi tiếp xúc với dung dịch điện hóa. Mặc dù khe năng lượng lớn, TiO_2 vẫn là vật liệu hấp dẫn cho hệ tách nước quang điện hóa bởi vì biên dải dẫn và dải hóa trị bao cả hai mức thế oxy hóa khử của H_2O, để thỏa mãn một yêu cầu bắt buộc cho phản ứng tách nước tự xảy ra. Tuy nhiên hiệu suất chuyển đổi quang của hệ vật liệu này là vẫn còn khá thấp.

Các cấu trúc một chiều của TiO_2 đã được công bố như: dạng ống nano TiO_2 trật tự đứng thẳng, hầu hết được chế tạo bằng phương pháp điện phân [9], cấu trúc thanh nano mọc trật tự thẳng đứng trên đế dẫn FTO bằng phương pháp thủy nhiệt [10]. Các cấu trúc này cung cấp đường vận chuyển điện tử thẳng tới đế, do đó giảm được sự tái hợp điện tử tại các biên hạt. Cấu trúc phân nhánh của TiO_2 dạng thanh cũng đã được tổng hợp thành công [11, 12]. Các kết quả quang điện hóa của những công, trình trên rất nhiều triển vọng cho ứng dụng chế tạo điện cực trong mô hình tế bào quang điện hóa (PEC).

Để mở rộng phổ phản ứng của TiO_2 đến vùng ánh sáng nhìn thấy, các phương pháp biến tính bề mặt hoặc biến tính cấu trúc TiO_2 đã được áp dụng. Một trong số đó là sự kết hợp TiO_2 với các chất bán dẫn có vùng cấm hẹp, chẳng hạn như CdS, CdSe, BiOI,… Gần đây, các hợp chất Bạc halogenua đóng vai trò chất hấp thụ ánh sáng khả kiến trên nền TiO_2 được nhiều nhóm nghiên cứu công bố [13, 14]. Trong số các hợp chất bạc halogenua, Bạc iodua (AgI) là chất bán dẫn có độ rộng vùng cấm nhỏ (2,80 eV) là một đối tượng tiềm năng để nghiên cứu. Trong điều kiện bình thường, AgI tồn tại trong hai pha riêng biệt, pha lục giác β-AgI và pha giả kẽm γ-AgI. Một số kết quả nghiên cứu đã công bố khi có mặt TiO_2 sẽ làm giảm khả năng phân giải quang của bạc AgI. Chính vì vậy cấu trúc TiO_2 biến tính AgI trên bề mặt hứa hẹn cho hiệu quả trong ứng dụng PEC.

THỰC NGHIỆM

Chế tạo điện cực TiO_2/FTO: Đế FTO được cắt thành miếng nhỏ, có kích thước 20 mm × 10 mm. Sau đó, đế FTO được làm sạch bằng cách rung

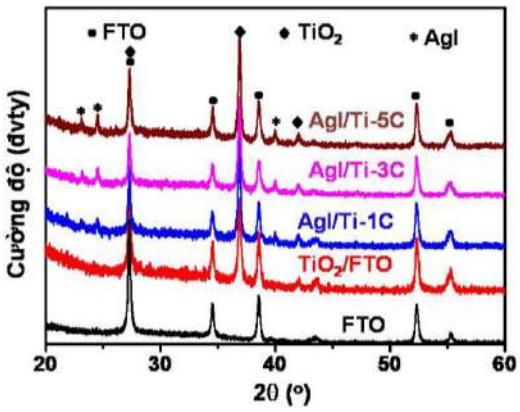
siêu âm trong trong dung dịch acetone nước cất 15 phút rồi sấy khô trong tủ sấy ở nhiệt độ 50 ^{o}C. 9 mL HCl được đưa vào 9 mL H_2O khuấy ở nhiệt độ phòng trong 15 phút. Cho 1,5 mL Titanium butoxide vào dung dịch trên khuấy ở nhiệt độ phòng trong 30 phút. Các đế FTO được đặt vào bình Teflon sao cho mặt dẫn điện hướng xuống dưới. Tiến hành thủy nhiệt ở nhiệt độ 160 ^{o}C trong thời gian 8 giờ. Sau quá trình thủy nhiệt mẫu được làm nguội tự nhiên về nhiệt độ phòng. Sau đó đem rửa sạch bằng nước cất và sấy ở 80 ^{o}C trong 5 giờ. Sản phẩm cuối cùng thu được nung trong không khí ở nhiệt độ 500 ^{o}C trong 1 giờ với tốc độ gia nhiệt 5 ^{o}C/phút. Ta thu được các điện cực TiO_2/FTO cấu trúc thanh nano.

Quy trình chế tạo điện cực quang AgI/TiO_2/FTO cấu trúc thanh nano: Lớp AgI được lắng đọng trên TiO_2 bằng phương pháp trao đổi ion. Các điện cực TiO_2/FTO được ngâm vào dung dịch $AgNO_3$ 10 mM trong các thời gian lần lượt là 30 giây. Sau khi lấy ra, điện cực được ngâm vào dung dịch KI 10 mM trong các thời gian 30 giây để xảy ra phản ứng hình thành AgI trên TiO_2. Quá trình được lặp lại với số lần tăng lên là 2, 3, 4 và 5 lần, kí hiệu các điện cực lần lượt là: AgI/Ti-1C, AgI/Ti-2C, AgI/Ti-3C, AgI/Ti-4C và AgI/Ti-5C.

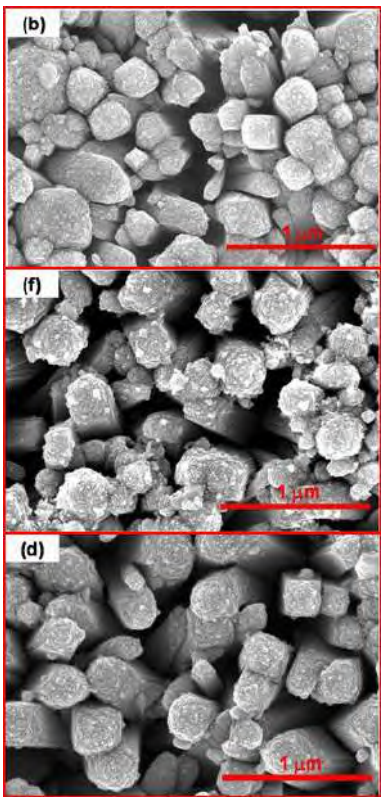
Đo thuộc tính quang điện hóa tách nước (PEC): Thuộc tính PEC được đo bằng máy phân tích điện hóa ba điện cực CS-350. Những điện cực chế tạo được sử dụng như những điện cực làm việc, điện cực đối là điện cực dây Pt và điện cực tham chiếu là Ag/AgCl ngâm trong dung dịch KCl bão hòa. Dung dịch điện phân là Na_2SO_4 nồng độ 0,01 M. Đèn Xenon 150 W với năng suất phát quang 100 mW.cm^{-2} được sử dụng là nguồn sáng kích thích để đánh giá hiệu suất tách nước. Điện thế quét tuyến tính được quét tại tốc độ 10 mV.s^{-1} và dòng quang tương ứng theo thế được ghi lại và hiển thi trên máy tính.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Hình 1 là phổ nhiễu xạ tia X (XRD) của các mẫu TiO_2/FTO, AgI/Ti-1C, AgI/Ti-3C và AgI/Ti-5C. Đối với mẫu TiO_2/FTO, ngoài các đỉnh của đế FTO còn có hai đỉnh ứng với góc nhiễu xạ 27,5^{o} và 36,5^{o} tương ứng với hai mặt mạng (110) và (101) thuộc cấu trúc tinh thể Rutile của TiO_2 (theo thẻ chuẩn JCPDS No.02-0494). Đối với các mẫu AgI/Ti-1C, AgI/Ti-3C và AgI/Ti-5C, ngoài các đỉnh kể trên còn có các đỉnh phổ thuộc mặt mạng (100), (002) và (110) tương ứng với góc nhiễu xạ 22,2^{o}; 23,7^{o} và 39,4^{o}. Đây là các mặt mạng thuộc pha β của cấu trúc AgI (theo thẻ chuẩn JCPDS No. 09-0374). Cường độ đỉnh ứng với các pha của AgI tăng dần khi số chu kì lắng đọng AgI tăng lên. Kết quả phổ XRD chứng tỏ rằng chúng tôi đã chế tạo thành công cấu trúc AgI/TiO_2 trên đế FTO.



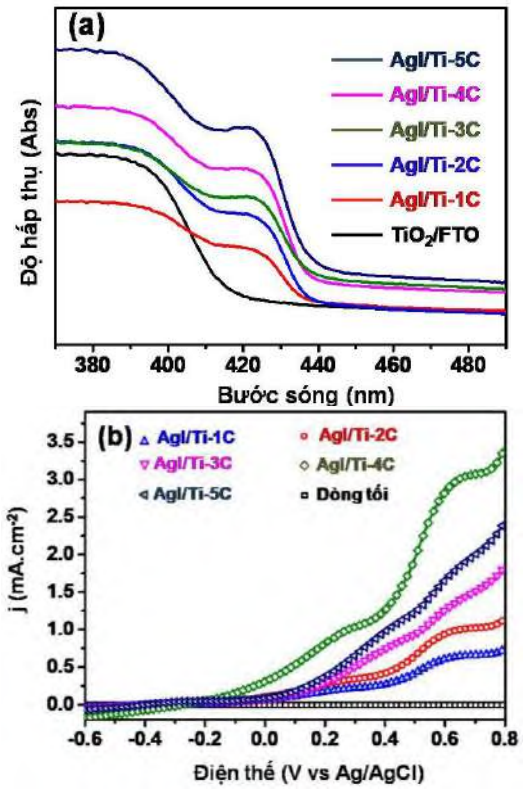
Hình 1: Phổ XRD của các mẫu TiO_2/FTO, AgI/Ti-1C, AgI/Ti-3C và AgI/Ti-5C



Hình 2: Ảnh SEM của các mẫu TiO_2/FTO (a), AgI/Ti-1C (b), AgI/Ti-3C (c).

Hình 2(a) là ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) của mẫu TiO_2/FTO ở các độ phóng đại khác nhau, cho thấy TiO_2 sau khi thủy nhiệt có dạng thanh, có

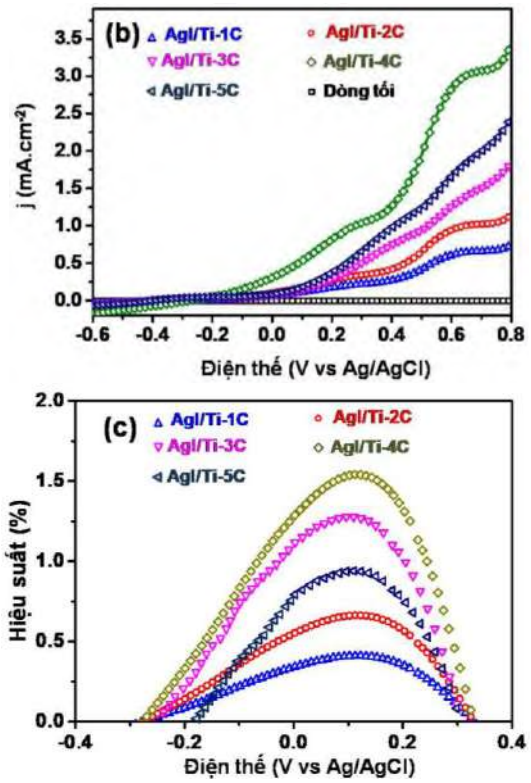
đường kính trung bình khoảng 200 nm, đây là hình thái đặc trưng của cấu trúc Rutile. Hình 2 (b) và (c) là ảnh SEM của mẫu AgI/TiO_2. Về cơ bản, cấu trúc của AgI/TiO_2 giống với cấu trúc thanh nano của TiO_2/FTO. Tuy nhiên, sau khi lắng đọng AgI, một số hạt nano AgI với đường kính khoảng vài chục nano mét lắng đọng trên bề mặt của thanh TiO_2 và số lượng hạt AgI tăng lên khi tăng số chu kì lắng đọng AgI.



Hình 3: Phổ UV-Vis (a) và sự phụ thuộc của $[F(R)*hv]^{1/2}$ vào năng lượng photon (b) của các điện cực quang

Hình 3(a) là phổ hấp thụ phản xạ khuếch tán (UV-Vis DRS) của các mẫu TiO_2/FTO, AgI/Ti-1C, AgI/Ti-2C, AgI/Ti-3C, AgI/Ti-4C và AgI/Ti-5C. Ta thấy, TiO_2 chỉ có hấp thụ trong vùng tử ngoại với cạnh hấp thụ khoảng 410 nm, đây là sự hấp thụ đặc trưng ứng với độ rộng khe năng lượng của pha Rutile TiO_2. Trong khi đó, AgI có khả năng hấp thụ ở cả vùng tử ngoại và vùng khả kiến với một cạnh hấp thụ ở khoảng 450 nm. Cường độ hấp thụ của của cấu trúc AgI/TiO_2 trong vùng nhìn thấy được tăng cường và bước sóng hấp thụ dịch chuyển về phía ánh sang đỏ với sự gia tăng hàm lượng AgI (tương ứng với số chu kì lắng đọng tăng dần lên). Hình 3(b) là đồ thị sự phụ thuộc của hàm Kubelka-Munk vào năng lượng photon đối với các mẫu. Các giá trị khe năng lượng của TiO_2 và AgI được xác định lần lượt là 3,0 eV và 2,8 eV bằng cách ngoại suy phần tuyến tính của các đường cong về 0, phù hợp với các giá trị được báo cáo cho TiO_2 [12] và AgI [13]. Các kết quả này một lần nữa khẳng định chúng tôi chế tạo thành công vật liệu AgI/TiO_2 trên đế ITO.

Cấu trúc AgI/TiO_2 có thể nâng cao khả năng hấp thụ mạnh ánh sáng khả kiến, điều này chứng tỏ triển vọng ứng dụng của cấu trúc này để thiết kế các photoanode trong tế bào PEC.



Hình 4: Sự phụ thuộc của mật độ dòng quang và hiệu suất vào điện thế mạch ngoài của các điện cực quang

Hình 4(a) là đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của mật độ dòng quang và hiệu suất chuyển đổi quang (Hình lồng vào) vào hiệu điện thế mạch ngoài khi được kích thích bởi đèn Xenon của điện cực quang TiO_2/ITO cấu trúc thanh nano. Từ đồ thị cho thấy, mật độ dòng quang bão hòa và hiệu suất chuyển đổi quang đạt giá trị tương ứng 0,22 mA/cm^2 và 0,25 % (tại điện thế mạch ngoài 0,2 V so với điện cực tham chiếu Ag/AgCl). Hình 4 (b) và (c) lần lượt là đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của mật độ dòng quang và hiệu suất chuyển đổi quang vào hiệu điện thế mạch ngoài của các điện cực quang AgI/TiO_2/ITO cấu trúc thanh ứng với các chu kì lắng đọng AgI khác nhau trên bề

mặt thanh TiO_2. Đồ thị cho thấy khi số chu kì lắng đọng tăng thì mật độ dòng quang và hiệu suất tăng nhưng khi tiếp tục tăng số chu kì phản ứng thì mật độ dòng quang và hiệu suất giảm dần. Cụ thể mật độ dòng quang bão hòa và hiệu suất chuyển đổi quang tăng khi chu kì lắng đọng AgI tăng dần 1 chu kì (AgI/Ti-1C), 2 chu kì (AgI/Ti-3C), 3 chu kì (AgI/Ti-3C) và đạt giá trị cực đại ở 4 chu kì (AgI/Ti-4C) với giá trị 1,1 mA/cm^2 và 1,5 % ứng với thế ngoài 0,2 V, sau đó mật độ dòng quang và hiệu suất giảm ở mẫu 5 chu kì lắng đọng. Mật độ dòng quang tăng gần 5 lần so với điện cực TiO_2/ITO cấu trúc thanh nano. Điều này chứng tỏ AgI hiệu quả làm tăng tính quang điện hóa của cấu trúc TiO_2/ITO trong vùng ánh sáng khả kiến. Điều này có thể giải thích khi số chu kì lắng đọng tăng, lượng vật liệu AgI trên bề mặt TiO_2 tăng lên, nên lượng photon (có bước sóng < 450 nm) hấp thụ trên bề mặt của vật liệu AgI/TiO_2 nhiều hơn, điều này số lượng quang điện tích (electron và lỗ trống) tăng lên làm tăng mật độ dòng quang điện cũng như hiệu suất chuyển đổi quang của mô hình PEC. Nhưng khi số chu kì tăng thêm, số AgI trên bề mặt của thanh nhiều làm giảm lượng photon đến bề mặt của điện cực (quan sát ở ảnh SEM). Mặt khác, khi lớp vật liệu dày lên làm dung dịch điện phân không thấm vào sâu bên trong điện cực,… Chính vì những lí do trên làm giảm thuộc tính quang điện hóa của điện cực. Kết quả này bước đầu cho thấy điện cực rất có triển vọng ứng dụng trong thực tế.

KẾT LUẬN

Chế tạo thành công vật liệu TiO_2 có cấu trúc thanh nano trên đế FTO bằng phương pháp thủy nhiệt. Phổ XRD cho thấy TiO_2 có cấu trúc Rutile. Chế tạo thành công điện cực quang AgI/TiO_2 bằng phương pháp trao đổi ion. Phổ XRD cho thấy AgI có pha β thuộc hệ hexagonal, kích thước các hạt AgI cỡ vài chục nanomét. Hiệu suất của điện cực quang AgI/TiO_2 sau 4 chu kì lắng đọng là cao nhất (1,5 %) ứng với mật độ dòng quang là 1,21 $mA.cm^{-2}$. Kết quả của bài báo góp phần giúp chúng ta tìm hiểu sâu hơn hệ vật liệu AgI/TiO_2 ứng dụng làm điện cực quang trong hệ quang điện hóa tách nước, đồng thời tìm ra phương pháp chế tạo thích hợp để tạo vật liệu đáp ứng các yêu cầu mong muốn.

Tài liệu tham khảo

1. A. Fujishima, K. Honda, Nature, 238, 37-38 (1972).
2. M. Anpo, M. Takeuchi, J. Catal., 216, 505-516 (2003).
3. A. Ghicov, P. Schmuki, Chem. Commun., 20, 2791-2808 (2009).
4. P. Salvador, J. Electrochem. Soc., 131, 550 (1984).
5. D.E. Stilwell, S. Par, J. Electrochem. Soc., 129, 1501 (1982).
6. C. Lévy-Clément, A. Lagoubi, M. Neumann-Spallart, M. Rodot, R. Tenne, J. Electrochem. Soc., 138, L69 (1991).
7. A.B. Bocarsly, et al., J. Am. Chem. Soc., 102, 3671-3677 (1980).
8. N. Chandra, B. L. Wheeler, A. J. Bard, J. Phys. Chem., 89, 5307-5040 (1985).
9. W. Feng, et al., Int. J. Hydrogen Energy, 42, 3938-3946 (2017).
10. I.S. Cho, et al., Nano Lett., 11, 4978-4984 (2011).
11. C. Wang, et al., J. Mater. Chem. A, 42, 17820-17827 (2014).
12. F. Xu, et al., J. Nanopart. Res., 19, 297 (2017).
13. J. Yi, L. Huang, H. Wang, H. Y. F. Peng, J. Hazard. Mater., —, 207-214 (2015).
14. L. Zhong, X. Q. Li, R.L. Liu, X.P. Wei, J. Ping, Analyst, 144, 3405-3413 (2019).

ẢNH HƯỞNG CỦA NHIỆT ĐỘ ĐẾ Si(100) TỚI ĐẶC TRƯNG HÌNH THÁI HỌC, CẤU TRÚC VÀ TÍNH CHẤT QUANG CỦA MÀNG MỎNG NANO MoS_2

Nguyễn Quang Vinh[1], Dương Việt Dũng[2], Dương Thanh Tùng[1], Bùi Hồng Vân[3], Đặng Văn Thái[4], Vũ Thị Bích[5], Lâm Văn Năng[6], Nguyễn Tiến Đại[5,*]

[1]Khoa Vật liệu điện tử và linh kiện, Trường Vật liệu, Đại học Bách khoa Hà Nội
[2]Khoa Hóa học, Trường Đại học Sư Phạm Hà Nội
[3]Khoa Vật lí, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội
[4]Khoa Mỏ, Trường Đại học Mỏ-Địa chất
[5]Viện Nghiên cứu Lý thuyết và Ứng dụng, Đại học Duy Tân
[6]Trường Đại học Hoa Lư

[*]Email: nguyentiendai@duytan.edu.vn

Tóm tắt:

Trong nghiên cứu này, vật liệu màng mỏng nano MoS_2 đã được chế tạo thành công trên đế Si(100) bằng phương pháp lắng đọng hơi hóa học (CVD). Sự thay đổi nhiệt độ đế Si từ 80-300 °C đã dẫn đến sự thay đổi hình thái học của MoS_2 từ màng mỏng sang dạng tấm và các cấu trúc hạt/đảo nano mọc thẳng đứng trên bề mặt đế. Các màng MoS_2 hình thành tốt trong khoảng nhiệt độ 100-240 °C với pha cấu trúc tinh thể lục giác và hai đỉnh dao động Raman đặc trưng tại 383 cm^{-1} và 407 cm^{-1}. Phổ hấp thụ quang cho thấy ba đỉnh rõ rệt tại 420 nm, 618 nm và 720 nm, tương ứng được gán cho các chuyển tiếp điện tử xảy ra tại các điểm K và M trong vùng Brillouin, với vùng cấm năng lượng thẳng và xiên. Việc quan sát đồng thời hai dạng chuyển tiếp này cho thấy điện tử đã được kích thích đủ năng lượng để tham gia vào quá trình chuyển tiếp năng lượng. Từ kết quả đạt được, chúng tôi hướng đến việc chế tạo màng mỏng MoS_2 chất lượng cao trên nhiều loại đế khác nhau bằng phương pháp CVD nhằm phục vụ cho các ứng dụng trong linh kiện quang điện - điện tử hiệu năng cao.

Từ khóa: Màng mỏng MoS_2, phương pháp CVD, Si(100).

GIỚI THIỆU

Trong những năm gần đây, vật liệu bán dẫn MoS_2 hai chiều dựa trên kim loại chuyển tiếp, đã được nghiên cứu rộng rãi nhờ vào các đặc tính điện - quang độc đáo [1-16]. Đặc biệt, nhờ vào vùng cấm năng lượng chuyển tiếp thẳng, mật độ tâm hoạt động cao và hiệu suất hấp thụ quang mạnh, MoS_2 đã được đánh giá là một ứng viên tiềm năng cho nhiều ứng dụng công nghệ tiên tiến. Các cấu trúc nano của MoS_2, với khe độ rộng vùng cấm năng lượng có thể điều chỉnh trong khoảng từ 1,2-1,9 eV theo số đơn lớp, đồng thời mang lại diện tích bề mặt riêng lớn và độ ổn định cao, đã được ứng dụng trong các lĩnh vực như lưu trữ năng lượng, thiết bị quang điện, xúc tác quang và điện phân nước [5, 6, 11-15]. Để chế tạo MoS_2, nhiều phương pháp đã được phát triển, bao gồm bóc tách cơ học [1, 3], phản ứng thủy nhiệt [11, 16, 17], sol-gel [18], cũng như lắng đọng hơi hóa học (CVD) [10, 11, 14, 19]. Trong số đó, CVD có điểm vượt trội về khả năng kiểm soát độ dày lớp màng tới mức đơn lớp, cũng như khả năng lắng đọng trên các bề mặt có hình dạng phức tạp. Tuy nhiên các hạn chế về hiệu suất điện - quang vẫn còn tồn tại ở các cấu trúc MoS_2 truyền thống, điển hình như điện trở tiếp xúc cao và tốc độ tái tổ hợp nhanh, độ linh động điện tử thấp [11]. Do đó, nhiều hướng tiếp cận mới đã được đề xuất nhằm cải thiện các đặc tính này, bao gồm pha tạp các kim loại, kiểm soát hình thái học, cấu trúc pha và tạo khuyết tật có chủ đích [20, 21].

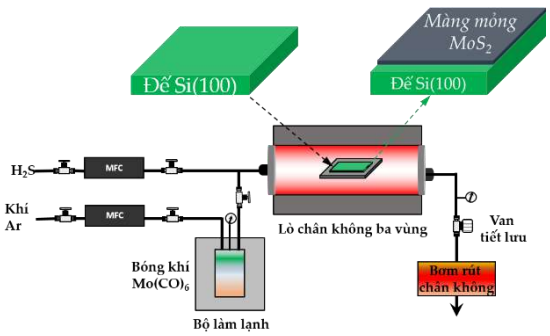
MoS_2 có ba pha tinh thể điển hình thường tồn tại là 1T, 2H và 3R [21-22], trong đó pha 2H đã được ưu tiên nghiên cứu nhờ độ ổn định nhiệt, cấu trúc điện tử thuận lợi và vùng cấm năng lượng (E_g = 1,8-1,9 eV) phù hợp cho các ứng dụng quang điện [1, 2, 8, 10, 13, 14]. Đồng thời, silic (Si), vật liệu phổ biến trong công nghệ bán dẫn và vi điện tử [8, 23, 24], đã được sử dụng phổ biến do đặc tính bán dẫn hiệu quả và khả năng kết hợp tốt với vật liệu hai chiều thông qua các tiếp xúc dị thể, từ đó hỗ trợ quá trình vận chuyển hạt tải và giảm thiểu tổn thất tái tổ hợp [8, 23-25]. Vì vậy, trong nghiên cứu này, các màng mỏng 2H-MoS_2 đã được tổng hợp trực tiếp trên đế Si(100) bằng phương pháp CVD, với nhiệt độ của đế lắng đọng được thay đổi trong khoảng từ 80-300 °C. Các màng tạo thành có độ dày từ vài

trăm nanomét (nm) đến vài micromét (μm), phân bố đồng đều và phát triển theo hướng thẳng đứng, dẫn đến hình thành cấu trúc dị thể MoS_2/Si. Thông qua việc khảo sát hình thái, đặc trưng tinh thể và tính chất quang học giúp làm rõ vai trò của điều kiện lắng đọng đối với sự phát triển cấu trúc và hiệu suất quang - điện. Những kết quả đạt được kỳ vọng sẽ đóng góp vào việc tối ưu hóa thiết kế các thiết bị quang điện - điện tử hiệu suất cao tích hợp vật liệu hai chiều và nền bán dẫn truyền thống.

THỰC NGHIỆM

Tấm Si đơn tinh thể định hướng (100), đánh bóng hai mặt, dày 450-500 μm với nồng độ hạt tải ~10^{14} cm^{-3} được cung cấp bởi hãng AXT (Hoa Kỳ). Các hóa chất gồm HF (48 %), H_2O_2 (30 %), ethanol (95 %), acetone (99,5 %) được cung cấp từ hãng Samchun (Hàn Quốc); $Mo(CO)_6$ (99,9 %) và H_2S (99,99 %) từ Sigma-Aldrich (Hoa Kỳ).

Trước tiên, đế Si(100) được làm sạch bằng siêu âm trong acetone, ethanol (10 phút) và nước DI (10-20 phút, lặp lại 3-5 lần), sau đó ăn mòn trong HF 1 phút, rửa DI và sấy khô bằng N_2. Tiếp theo, màng mỏng MoS_2 được lắng đọng trực tiếp trên đế Si bằng CVD (áp suất ~1 mtorr, 60 giây), với nhiệt độ đế thay đổi 80-300 °C [10, 13, 14]. $Mo(CO)_6$ được hóa hơi ở 20 °C (75 sccm), làm lạnh về 5 °C trước khi trộn với H_2S (5 % N_2, 75 sccm). Hỗn hợp khí được đưa vào buồng phản ứng nhờ khí Ar (25 sccm). Sau khi lắng đọng, mẫu được để nguội tự nhiên. Sơ đồ hệ CVD và quy trình tổng hợp được minh họa ở Hình 1.

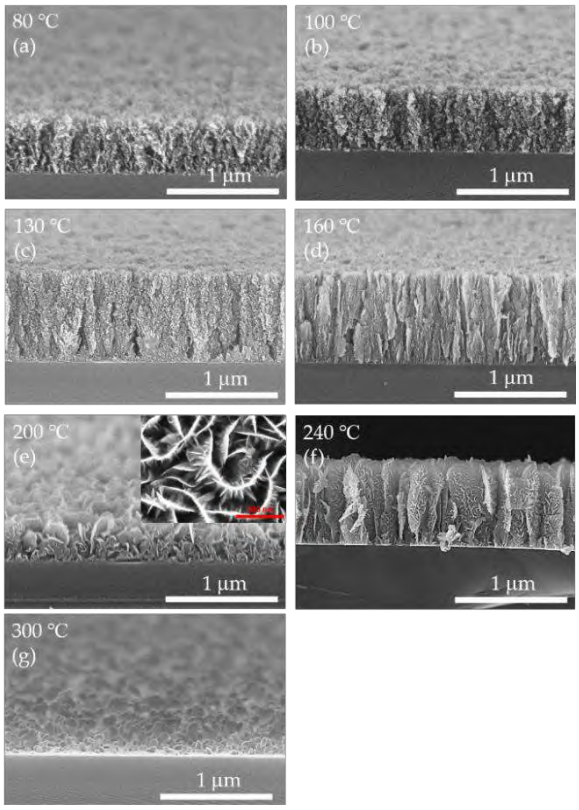


Hình 1: Sơ đồ mô tả hệ CVD dùng để tổng hợp màng mỏng MoS_2/Si

Đặc trưng về hình thái, cấu trúc được phân tích bằng kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FE-SEM, Hitachi S4800), nhiễu xạ điện tử XRD (Rigaku JD2584N, Cu-K_α, λ = 1,5406 Å) và quang phổ Raman (532 nm, ANDOR SR303i). Tính chất quang được khảo sát thông qua phổ hấp thụ UV-Vis (Shimadzu UV-2600).

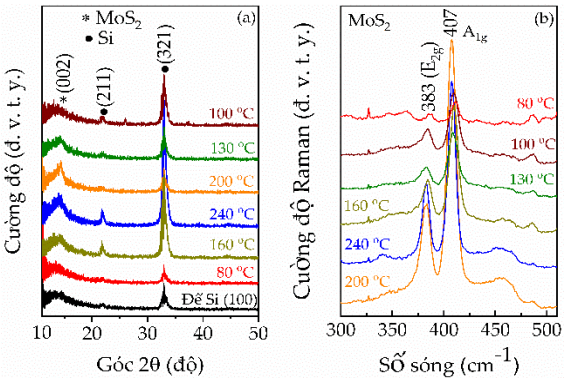
KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Hình 2 mô tả ảnh FE-SEM của màng mỏng MoS_2/Si(100) tổng hợp ở các nhiệt độ khác nhau trong 60 giây. Ở 80-160 °C, màng phủ đều trên đế Si với độ dày tăng từ 760-1200 nm; khi nhiệt độ thấp màng xốp hơn và bề mặt không phẳng, trong khi tại 160 °C màng trở nên đồng đều hơn với độ xốp giảm, cho thấy điều kiện thích hợp để hình thành màng liên tục. Ở 200 °C, màng mỏng chuyển sang hình thành các tấm nano dạng tấm "tai nấm" dày khoảng 25-60 nm, phân bố thẳng đứng và có cấu trúc hình xương cá, hứa hẹn nhiều tâm hoạt động trên bề mặt cho ứng dụng quang điện tử và xúc tác. Khi tăng đến 240 °C, các tấm nano trở nên đồng đều và lớn hơn, nhưng ở 300 °C tấm MoS_2 biến mất, thay bằng các hạt nano kích thước vài chục đến vài trăm nm. Điều này cho thấy nhiệt độ cao gây hạn chế sự kết tinh màng MoS_2 trên đế Si do điều kiện nhiệt động lực học không phù hợp.



Hình 2: Ảnh FE-SEM của màng mỏng và tấm nano MoS_2 lắng đọng trên đế Si tại nhiệt độ tổng hợp khác nhau (a) 80 °C, (b) 100 °C, (c) 130 °C, (d) 160 °C, (e) 200 °C, (f) 240 °C và (g) 300 °C, thời gian 60 giây

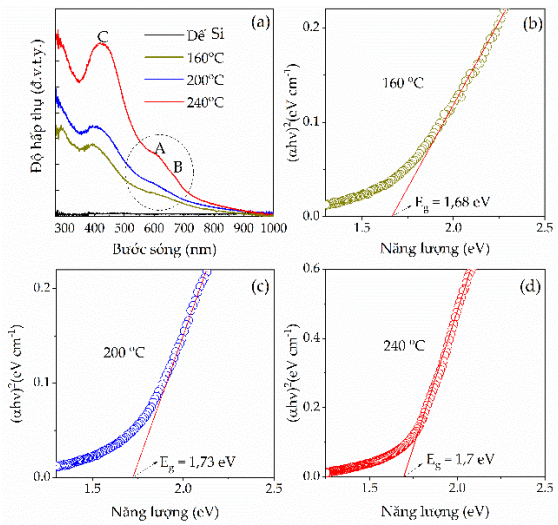
Hình 3a trình bày giản đồ nhiễu xạ XRD của đế Si và các mẫu MoS_2/Si tổng hợp ở các nhiệt độ khác nhau từ 80-300 °C. Đỉnh nhiễu xạ tại góc 14,32° được gán cho mặt tinh thể (002) của cấu trúc lục giác MoS_2, phù hợp với thẻ *JCPDS 037-1492*. [10, 16, 18]. Các đỉnh nhiễu xạ tại góc 21,4° và 32,9° tương ứng gán cho các mặt tinh thể (211) và (321) của Si ($Pm\bar{3}n$, (223)). Khi nhiệt độ đế tăng từ 160-240 °C, cường độ đỉnh (002) tăng rõ rệt, chứng tỏ mức độ kết tinh MoS_2 được cải thiện. Ngược lại, ở dưới 130 °C, đỉnh (002) yếu hoặc không xuất hiện, cho thấy vật liệu chủ yếu ở trạng thái vô định hình (MoS_x), kém bền và ít ổn định hơn so với MoS_2 kết tinh. Ngoài ra, các đỉnh XRD có sự dịch chuyển nhẹ (±0,02°) do ứng suất từ đế Si tác động lên mạng tinh thể MoS_2. Tuy vậy, các tín hiệu đặc trưng của MoS_2 vẫn được nhận diện rõ, đồng thời sự hiện diện của cả MoS_2 và Si trong phổ khẳng định quá trình lắng đọng màng mỏng MoS_2 thành công.



Hình 3: Giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) (a) và Phổ tán xạ Raman của màng mỏng MoS_2/Si (b) tổng hợp tại nhiệt độ đế khác nhau, thời gian 60 giây

Bên cạnh đó, phổ Raman (Hình 3b) của các màng mỏng MoS_2 tổng hợp ở 80-240 °C cho thấy hai dao động đặc trưng tại 383 (E_g) cm^{-1} và 407 (A_{1g}) cm^{-1}, tương ứng với dao động trong và ngoài mặt phẳng của cấu trúc lục giác MoS_2 [1, 10, 26]. Tại nhiệt độ thấp, cường độ tỷ đối của I_{E2g}/I_{A1g} nhỏ và khoảng cách giữa hai đỉnh dao động (Δ) trên xấp xỉ 23-25 cm^{-1}. Khi nhiệt độ đế tăng từ 200-240 °C, cường độ tỉ đối tăng và giá trị Δ giảm xuống còn 20-21 cm^{-1}, cho thấy màng hình thành có độ dày mỏng hơn và kết tinh tốt hơn [1, 2]. Kết quả Raman phù hợp với nghiên cứu XRD (Hình 3a). Điều này giúp khẳng định lại quá trình tổng hợp thành công của màng mỏng MoS_2 trên đế Si.

Phổ hấp thụ của các màng MoS_2/Si tổng hợp ở nhiệt độ 160 °C, 200 °C và 240 °C đều cho thấy ba đỉnh hấp thụ đặc trưng tại 420 nm (C), 618 nm (A) và 720 nm (B) (Hình 4a). Hai đỉnh A và B được gán cho các chuyển tiếp điện tử gián tiếp tại điểm K, trong khi đỉnh C liên quan đến chuyển tiếp trực tiếp tại điểm M của trong vùng Brillouin [2, 3]. Sự xuất hiện đồng thời của cả hai dạng chuyển tiếp trong vật liệu cho thấy electron đã được kích thích đủ năng lượng để chuyển từ vùng hóa trị lên vùng dẫn. Phân tích phương pháp vẽ Tauc $(\alpha hv)^2 = A(hv - E_g)$, ở đây α là hệ số hấp thụ (cm^{-1}), hv là năng lượng photon (eV), A là hệ số phụ thuộc vào vật liệu và E_g là năng lượng vùng cấm (eV). Kết quả cho thấy năng lượng vùng cấm trực tiếp lần lượt là 1,68 eV; 1,73 eV và 1,70 eV đối với các mẫu tổng hợp tại nhiệt độ 60, 200 và 240 °C (Hình 4b-4d), phù hợp với dữ liệu trước đó về 2H-MoS_2 [1, 2]. Sự dịch chuyển E_g phụ thuộc mạnh vào độ dày màng: khi độ dày giảm, E_g dịch chuyển về phía năng lượng cao hơn (Hình 4c), trong khi màng dày hơn cho E_g thấp hơn (Hình 4b và 4d). Hiện tượng này được cho rằng ảnh hưởng của hiệu ứng giam giữ lượng tử trong các hệ thấp chiều [1, 2]. Các kết quả trên khẳng định quá trình tổng hợp thành công màng mỏng MoS_2/Si và cung cấp sơ bộ về cơ chế chuyển tiếp điện tử. Tuy nhiên, để làm rõ hơn bản chất phát xạ và cơ chế chuyển dời điện tử, các nghiên cứu bổ sung như đo thời gian phân rã theo dải nhiệt độ rộng kết hợp tính toán lý thuyết sẽ cần được thực hiện trong các giai đoạn tiếp theo.



Hình 4: Phổ hấp thụ (a) và tính toán năng lượng vùng cấm của màng mỏng MoS_2/Si tại nhiệt độ tổng hợp của đế khác nhau, 160 °C (b), 200 °C (c) và 240 °C (d), thời gian 60 giây

KẾT LUẬN

Màng mỏng MoS_2 đã được tổng hợp thành công trên đế Si(100) bằng phương pháp CVD. Màng có độ dày 760-1200 nm, phụ thuộc vào nhiệt độ đế (80-300 °C). Vật liệu MoS_2 thu được có cấu trúc

lục giác đặc trưng và không xuất hiện pha tạp. Phổ hấp thụ nhận được ba đỉnh hấp thụ rõ rệt tại 420, 618 và 720 nm trong vùng khả kiến. Kết quả chứng tỏ phương pháp CVD cho phép kiểm soát tốt độ dày, chất lượng tinh thể và cấu trúc màng, đồng thời điều chỉnh khe độ rộng vùng cấm năng lượng, hứa hẹn ứng dụng trong các thiết bị quang - điện tử.

Lời cảm ơn: Nghiên cứu này được hỗ trợ từ Đại học Quốc gia Chungnam, Hàn Quốc về các phép đo khảo sát, phân tích.

Tài liệu tham khảo

1. K.F. Mak, C. Lee, J. Hone, J. Shan, and T.F. Heinz, Phys. Rev. Lett, 105, 13, 136805 (2010).
2. K.G. Mondal, P.C. Jana, and S. Saha, Bull. Mater. Sci, 46, 1, 15 (2023).
3. A. Splendiani, L. Sun, Y. Zhang, T. Li, J. Kim, C. Chim, G. Galli, F. and Wang, Nano Lett, 10, 4, 1271-1275 (2010).
4. M.S. Gopika and B. Bindhu, Int. J. Recent Technol. Eng, 8, 2S3, 146-148 (2019).
5. A. Taffelli, S. Dirè and A. Quaranta, L. Pancheri, Sensors, 21, 8, 2758 (2021).
6. M. Tobis, S. Sroka and E. Frąckowiak, Front. Energy Res, 9 (2021).
7. P.R. Jubu, B. Yusuf, A. Abdulkadir, O.S. Obaseki, K.M. Chahrour, Y. Yusof, H.D. Dehiin, N.S. Akiiga, G.F. Newton, M. Umar, B.T. Terngu, U.F. Onah and A.J. Atsor, Mater. Sci. Eng, B, 289, 116260 (2023).
8. T.C. Dang, V.T. Dang, T.D. Nguyen, T.H. Truong, M.T. Man, T.T.H. Bui, T.K.C. Tran, D.L. Tran, P.D. Truong, C.K. Nguyen, V.C. Nguyen, D-B. Seo and E-T. Kim, Mater. Sci. Semicond. Process, 121, 105308 (2021).
9. E. Cha, D.K. Kim and W. Choi, Front. Energy Res, 9 (2021).
10. T.D. Nguyen, M.T. Man, M.H. Nguyen, D-B. Seo and E-T. Kim, Mater. Res. Express, 6, 8, 085070 (2019).
11. Z. Xiaoli, Int. J. Nanomanufacturing, 10, 5-6, 489-499 (2014).
12. H. Li, W. Dong, J. Zhang, J. Xi, G. Du, Z. Ji and J. Am. Ceram. Soc, 101, 9, 3989-3996 (2018).
13. T.N. Trung, D-B. Seo, N.D. Quang, D. Kim and E-T. Kim, Electrochim. Acta, 260, 150-156 (2018).
14. D-B. Seo, S. Kim, T.N. Trung, D. Kim and E-T. Kim, J. Alloys Compd, 770, 686-691 (2019).
15. X. Tian, S. Wang, H. Li, M. Li, T. Chen, X. Xiao and Y. Wang, Sens. Diagn, 2, 1, 1-18 (2023).
16. G. Feng, A. Wei, Y. Zhao and J. Liu, J. Mater. Sci.: Mater. Electron, 26, 10, 8160-8166 (2015).
17. D.E. González-Anota, E. Castañeda-Morales, S.P. Paredes-Carrera and A. Manzo-Robledo, Int. J. Hydrogen Energy, 48, 1, 123-134 (2023).
18. A. Taffelli, G. Ligorio, L. Pancheri, A. Quaranta, R. Ceccato, A. Chiappini, M.V. Nardi, E.J.W. List-Kratochvil and S. Dirè, Opt. Mater, 135, 113257 (2023).
19. I. Endler, A. Leonhardt, U. König, H. van den Berg, W. Pitschke and V. Sottke, Surf. Coat. Technol, 120-121, 482-488 (1999).
20. P. Liang, B. Tai, H. Shu, T. Shen and Q. Dong, Solid State Commun, 204, 67-71 (2015).
21. R.J. Toh, Z. Sofer, J. Luxa, D. Sedmidubský and M. Pumera, Chem. Commun, 53, 21, 3054-3057 (2017).
22. C. Lee, H. Yan, L.E. Brus, T.F. Heinz, J. Hone and S. Ryu, ACS Nano, 4, 5, 2695-2700 (2010).
23. S. Peng, D. Liu, H. Bai, C. Liu, J. Feng, K. An, L. Qiao, K.H. Lo, H. Pan, EcoEnergy, 3, 1, 25-55 (2025).
24. HistoryofInformation.com, https://www.historyofinformation.com/detail.php?id=723&utm_source=chatgpt.com (2024-2025).
25. P. Dwivedi, S. Das, S. Dhanekar, ACS Appl. Mater. Interfaces, 9, 24, 21017-21024 (2017).
26. G.L. Frey, R. Tenne, M.J. Matthews, M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, Phys. Rev. B, 60, 4, 2883-2892 (1999).

NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP VẬT LIỆU $BaLaAlO_4:Sm^{3+}$ ĐỊNH HƯỚNG ỨNG DỤNG TRONG HIỂN THỊ DẤU VÂN TAY CHÌM

Bùi Xuân Trường[1], Mai Nhật Bình[1], Nguyễn Xuân Tô Ni[1], Hoàng Thị Ngọc Hà[1,2], Nguyễn Duy Hùng[1,*]

[1]Khoa Vật liệu điện tử và linh kiện, Trường Vật liệu, Đại học Bách khoa Hà Nội, Số 01 Đại Cồ Việt, Bạch Mai, Hà Nội
[2]Khoa Sư phạm Trung học, Trường Đại học Hoa Lư, Số 385 Xuân Thành, Hoa Lư, Ninh Bình

*Email: hung.nguyenduy@hust.edu.vn

Tóm tắt:

Trong nghiên cứu này, bột huỳnh quang $BaLaAlO_4:Sm^{3+}$ (BLAO:Sm) đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp sol-gel. Gel sau khi sấy khô được nung thiêu kết ở các nhiệt độ từ 800-1300 °C trong thời gian 3 h. Vật liệu được khảo sát hình thái bề mặt vật liệu, thành phần nguyên tố, cấu trúc pha tinh thể và tính chất quang bằng phương pháp chụp ảnh bằng kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FESEM), phổ tán xạ năng lượng tia X (EDS), giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD), đo phổ quang huỳnh quang (PL), kích thích huỳnh quang (PLE), đường cong suy giảm huỳnh quang. Giản đồ XRD cho thấy vật liệu BLAO:Sm có cấu trúc tinh thể dạng trực thoi và có cường độ nhiễu xạ mạnh nhất tại nhiệt độ thiêu kết 1100 °C. Phổ PL cho thấy rằng khi bị kích thích ở 404 nm, vật liệu phát quang mạnh với đỉnh phát xạ mạnh tại 600 nm đặc trưng cho mức chuyển tiếp $^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$ của Sm^{3+}. Khảo sát nồng độ pha tạp Sm^{3+} từ 1 mol% đến 5 mol% cho thấy nồng độ pha tạp tối ưu của Sm^{3+} khi pha tạp vào BLAO là 2 mol%. Kết quả tính toán từ phổ PL chỉ ra rằng vật liệu phát quang trong vùng ánh sáng màu đỏ cam và có độ sạch màu cao. Kết quả này chứng minh rằng vật liệu BLAO:Sm có tiềm năng ứng dụng trong chế tạo điốt phát quang ánh sáng trắng sử dụng chip UV hoặc hiển thị dấu vân tay chìm.

Từ khóa: Bột huỳnh quang, $BaLaAlO_4:Sm^{3+}$, sol-gel, dấu vân tay chìm.

GIỚI THIỆU

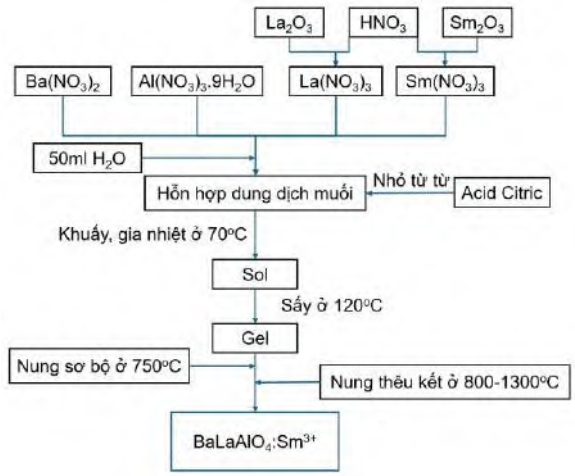
Trong những năm gần đây, kiểm tra dấu vân tay đang trở thành kỹ thuật được quan tâm đặc biệt trong điều tra hình sự bởi dấu vân tay là đặc điểm sinh trắc học mang tính cá nhân hóa cao, hoàn toàn riêng biệt đối với mỗi người [1]. Tuy nhiên, các dấu vân tay tại hiện trường tồn tại chủ yếu dưới dạng chìm, khó quan sát được bằng mắt thường. Phương pháp rắc bột là phương pháp phổ biến và đơn giản được sử dụng trong nghiên cứu phát hiện dấu vân tay [2]. Trong đó, vật liệu huỳnh quang là một vật liệu đầy hứa hẹn nhờ khả năng tương tác tốt với dấu vân tay để thu được hình ảnh vân tay có độ tương phản cao, độ nhạy cao và bám tốt trên bề mặt vân tay [3].

$BaLaAlO_4$ là vật liệu nền ổn định về nhiệt, hóa học và cơ học với cấu trúc trực thoi bền vững, không độc hại và thích hợp làm nền cho các vật liệu huỳnh quang trong nhiều ứng dụng quang học [4]. Vật liệu huỳnh quang $BaLaAlO_4$ pha tạp ion đất hiếm samari Sm^{3+} đã cho thấy hiệu suất phát quang đỏ ổn định, phù hợp với yêu cầu điều kiện ánh sáng thấp hoặc môi trường phức tạp [5], [6]. Các nghiên cứu trước đây đã tổng hợp vật liệu $BaLaAlO_4:Sm^{3+}$ nhằm ứng dụng vào phát hiện dấu vân tay bằng phương pháp cháy nổ urê [6]. Tuy nhiên, phương pháp này vẫn tồn tại nhiều hạn chế như nhiệt độ phản ứng cao, thời gian phản ứng dài, độ đồng đều hạt kém, khó kiểm soát hình thái và kích thước, từ đó ảnh hưởng đến hiệu suất phát quang và khả năng ứng dụng thực tiễn của vật liệu. Phương pháp sol-gel là phương pháp có khả năng kiểm soát thành phần hóa học chính xác, cho phép tạo ra vật liệu có độ tinh khiết cao, kích thước hạt nano đồng đều và cấu trúc ổn định do phương pháp này tổng hợp vật liệu từ cấp độ phân tử, qua đó giúp tăng hiệu suất phát xạ và tính ứng dụng trong phát hiện dấu vân tay. Vì vậy, trong nghiên cứu này chúng tôi tiến hành tổng hợp vật liệu huỳnh quang $BaLaAlO_4$ pha tạp Sm^{3+} bằng phương pháp sol-gel. Vật liệu đã được tối ưu các điều kiện chế tạo và thành phần pha tạp nhằm thu được tính chất quang tốt nhất.

THỰC NGHIỆM

Bột huỳnh quang $BaLaAlO_4:Sm^{3+}$ được tổng hợp bằng quy trình sol-gel như trong Hình 1 sử dụng các tiền chất là $Ba(NO_3)_2$, $Al(NO_3)_3.9H_2O$, La_2O_3, Sm_2O_3, $C_6H_8O_7.H_2O$, HNO_3. Các muối được hòa tan trong 50 mL nước DI để tạo thành hỗn hợp dung dịch muối. Axit citric được thêm từ từ vào hỗn hợp, sau đó khuấy và gia nhiệt ở khoảng 70 °C để tạo thành dung dịch sol. Sol được sấy ở 120 °C để thu được gel khô. Gel tiếp tục được nung sơ bộ ở 750 °C trong 1 giờ để loại bỏ các chất hữu cơ dư

thừa và thúc đẩy quá trình tạo mạng tinh thể ban đầu. Cuối cùng, sản phẩm được nung thiêu kết ở 800-1300 °C trong 3 giờ để tạo thành vật liệu huỳnh quang BLAO:Sm^{3+}.



Hình 1: Quy trình tổng hợp vật liệu BLAO:Sm

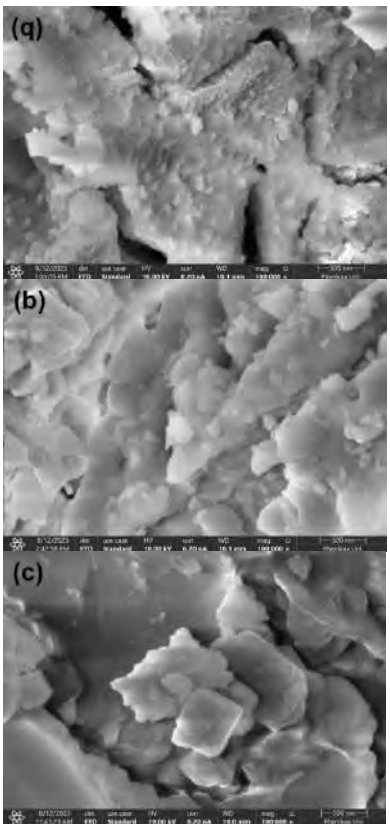
Ảnh SEM và EDS được đo trên máy FE-SEM Apreo 2S, ThermoFisher Scientific. Giản đồ XRD được đo trên thiết bị XRD D2 PHASER. Phổ PLE, PL và đường cong suy giảm huỳnh quang của các vật liệu trong báo cáo này được đo trên thiết bị NanoLog, Horiba Jobin Yvon.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

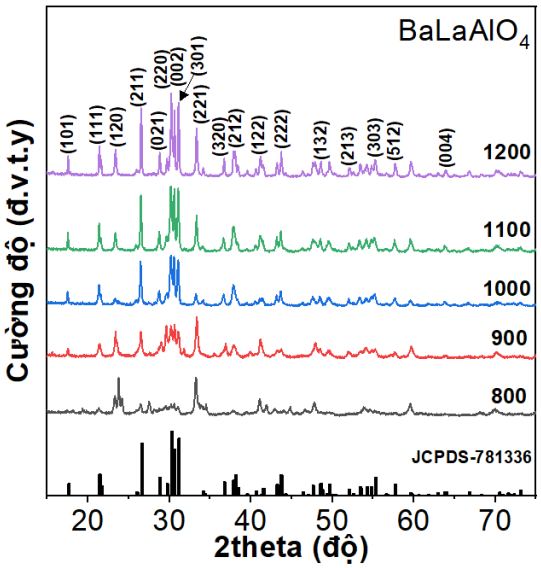
Bảng 1: Kết quả EDS của vật liệu $BaLaAlO_4$

Nguyên tố	% nguyên tử	% khối lượng
O	58,8	17,3
Al	10,7	5,3
Ba	19,2	48,5
La	11,3	28,9

Hình 2 là hình ảnh SEM của vật liệu $BaLaAlO_4$ được ở các nhiệt độ nung thiêu kết khác nhau. Quan sát hình ảnh của vật liệu nung ở 800 °C cho thấy, hình thái bề mặt của vật liệu có dạng các hạt nano kết tụ thành khối lớn. Tại 1100 °C, các hạt nano kết dính lại với nhau tạo thành các hạt bột có kích thước lớn xuất hiện rõ ràng hơn. Kích thước hạt trung bình đo được trong khoảng từ 50-100 nm. Khi nung ở 1300 °C, các hạt phát triển lớn, có xu hướng kết tụ thành khối lớn, độ xốp giảm do quá trình thiêu kết mạnh gây ra nhiều sai hỏng trên bề mặt vật liệu. Thành phần các nguyên tố có trong vật liệu được thể hiện ở trong Bảng 1, kết quả cho thấy vật liệu không có sự xuất hiện của nguyên tố lạ.



Hình 2: Ảnh FESEM của vật liệu $BaLaAlO_4$ ở nhiệt độ (a) 800 °C, (b) 1100 °C, (c) 1300 °C

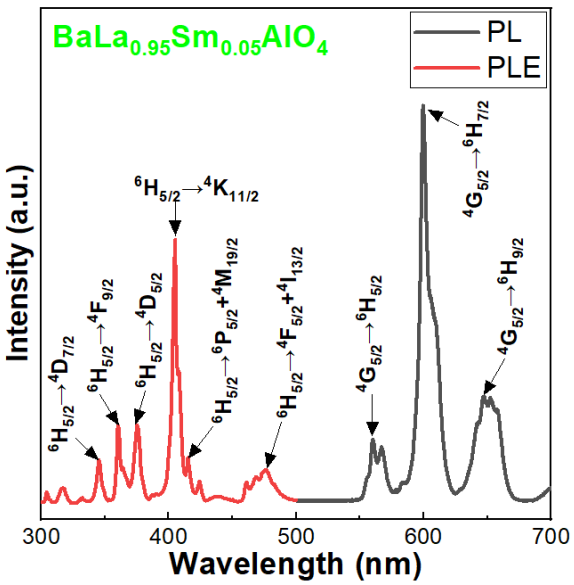


Hình 3: Giản đồ XRD của $BaLaAlO_4$ với các nhiệt độ nung khác nhau

Kết quả phân tích nhiễu xạ tia X (XRD) của vật liệu $BaLaAlO_4$ được nung thiêu kết ở các nhiệt độ 800–1200 °C được thể hiện trong Hình 3. Ở mẫu 800 °C, các đỉnh nhiễu xạ chưa rõ ràng và có độ rộng lớn. Khi tăng nhiệt độ nung thiêu kết lên 900-

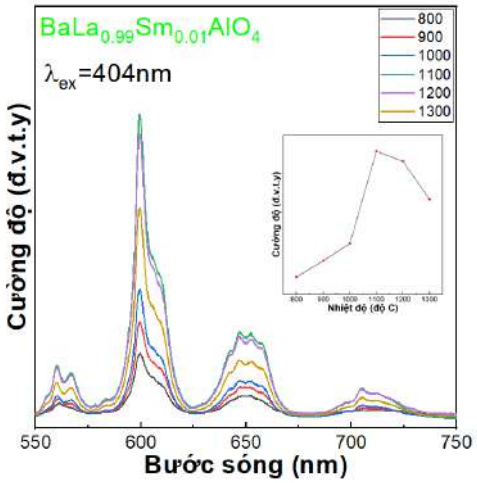
1000 °C, các đỉnh bắt đầu được thể hiện rõ ràng hơn, tuy nhiên vẫn chưa hoàn chỉnh. Các mẫu nung thiêu kết ở 1100 °C và 1200 °C cho thấy các đỉnh nhiễu xạ sắc nét, cường độ lớn phản ánh cấu trúc tinh thể ổn định và mức độ kết tinh cao hoàn toàn trùng khớp với chuẩn JCPDS 78-1336, chứng tỏ sự hình thành của pha $BaLaAlO_4$ đơn tinh thể.

Phổ huỳnh quang (PL) và phổ kích thích huỳnh quang (PLE) của vật liệu $BaLaAlO_4$:5mol%Sm được thể hiện trong Hình 4 nhằm khảo sát sự phát xạ của ion Sm^{3+} trong mạng nền $BaLaAlO_4$. Phổ kích thích (PLE) được đo tại bước sóng phát xạ 600 nm, bao gồm các dải hấp thụ đặc trưng trong vùng 300–500 nm tương ứng với các chuyển mức điện tử 4f–4f nội phân tử của ion Sm^{3+} từ mức cơ bản $^6H_{5/2}$ đến các mức kích thích $^4D_{7/2}$, $^4F_{9/2}$, $^4D_{5/2}$, $^4K_{11/2}$, $^6P_{5/2}$+ $^4M_{19/2}$, $^4F_{5/2}$+ $^4I_{13/2}$. Phổ phát xạ (PL) khi kích thích tại bước sóng 404 nm thể hiện ba đỉnh phát xạ tại khoảng 560 nm, 600 nm và 647 nm tương ứng với các chuyển mức $^4G_{5/2}\rightarrow{}^6H_{5/2}$, $^4G_{5/2}\rightarrow{}^6H_{7/2}$ và $^4G_{5/2}\rightarrow{}^6H_{9/2}$, trong đó đỉnh phát xạ tại 600 nm có cường độ mạnh nhất. Kết quả cho thấy vật liệu phát xạ hiệu quả trong vùng ánh sáng đỏ cam, phù hợp cho ứng dụng trong đèn LED ánh sáng trắng sử dụng nguồn kích thích UV hoặc ánh sáng xanh.

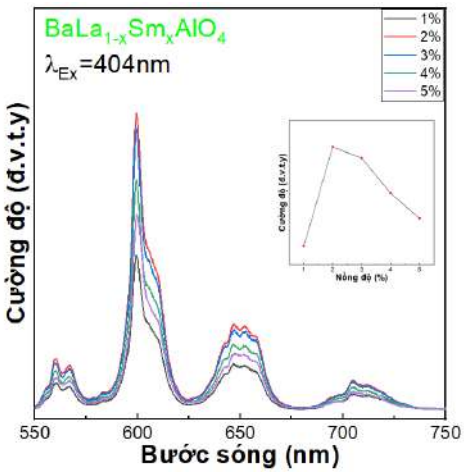


Hình 4: Phổ PL và PLE của BaLaAlO4: 5mol% Sm

Phổ huỳnh quang của vật liệu $BaLa_{0.99}Sm_{0.01}AlO_4$ tại các nhiệt độ nung thiêu kết khác nhau từ 800-1300 °C với bước sóng kích thích 404 nm được thể hiện trong Hình 5. Tất cả các mẫu đều thể hiện dải phát xạ đặc trưng của ion Sm^{3+} với đỉnh mạnh nhất tại 600 nm, tương ứng với chuyển mức $^4G_{5/2}\rightarrow{}^6H_{7/2}$. Cường độ phát xạ tăng dần khi nhiệt độ thiêu kết tăng từ 800 °C đến 1100 °C, đạt cực đại tại 1100 °C, cho thấy quá trình kết tinh và phân bố ion Sm^{3+} thuận lợi nhất ở nhiệt độ này. Tuy nhiên, khi thiêu kết ở nhiệt độ cao hơn là 1200-1300 °C, các hạt có thể kết dính với nhau hình thành nên các biên hạt và tạo ra các tâm không phát quang làm giảm cường độ huỳnh quang. Kết quả cho thấy 1100 °C là nhiệt độ thiêu kết tối ưu để tổng hợp vật liệu huỳnh quang hệ $BaLa_{0.99}Sm_{0.01}AlO_4$.



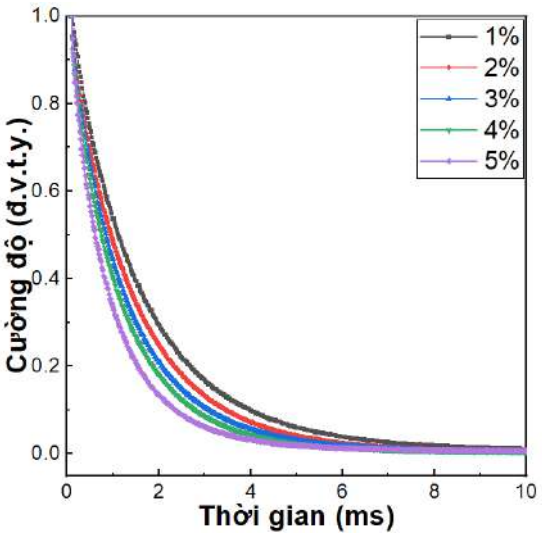
Hình 4: Phổ PL của vật liệu $BaLaAlO_4$:1mol%Sm theo nhiệt độ nung thiêu kết



Hình 5: Phổ PL của vật liệu $BaLaAlO_4$:Sm thay đổi nồng độ pha tạp

Phổ huỳnh quang của vật liệu $BaLa_{1-x}Sm_xAlO_4$ với các nồng độ Sm^{3+} thay đổi từ 1-5 mol% được kích thích tại bước sóng 404 nm và thể hiện trong Hình 6. Tất cả các mẫu đều cho thấy các dải phát xạ đặc trưng của ion Sm^{3+} trong vùng 560–720 nm, nổi bật là đỉnh tại 600 nm tương ứng với chuyển mức điện

tử $^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$. Khi tăng nồng độ Sm^{3+} từ 1 mol% đến 2 mol%, cường độ huỳnh quang tăng dần do sự gia tăng số lượng tâm phát xạ. Tuy nhiên, khi nồng độ tiếp tục tăng lên 3 mol%, 4 mol% và 5 mol%, cường độ huỳnh quang giảm rõ rệt do hiện tượng "tự dập tắt huỳnh quang" (concentration quenching) xảy ra khi các ion Sm^{3+} ở khoảng cách gần nhau, dẫn đến quá trình chuyển năng lượng không bức xạ giữa các ion. Kết quả này cho thấy 2 mol% là nồng độ pha tạp tối ưu để thu được cường độ huỳnh quang cao nhất cho vật liệu $BaLa_{1-x}Sm_xAlO_4$, phù hợp so với các nghiên cứu trước đây [6].



Hình 6: Đường cong suy giảm huỳnh quang của vật liệu $BaLaAlO_4$:Sm

Bảng 2: Bảng giá trị thời gian suy giảm huỳnh quang của vật liệu $BaLaAlO_4$:Sm

$BaLa_{(1-x)}Sm_xAlO_4$ (mol%)	Thời gian sống (ms)
1	1,659
2	1,484
3	1,327
4	1,209
5	1,012

Hình 7 biểu diễn đường cong suy giảm huỳnh quang theo thời gian và Bảng 2 thể hiện dữ liệu tương ứng giá trị thời gian sống của các mẫu $BaLa_{1-x}Sm_xAlO_4$ với nồng độ Sm^{3+} từ 1-5 mol% với bước sóng kích thích 404 nm và bước sóng phát xạ 600 nm. Kết quả cho thấy thời gian sống giảm dần khi tăng nồng độ ion Sm^{3+} từ 1,659 ms (1 mol%) giảm còn 1,012 ms (5 mol%). Xu hướng giảm này cho thấy sự tồn tại của quá trình chuyển năng lượng không bức xạ giữa các ion Sm^{3+} khi mật độ ion tăng cao, dẫn đến hiện tượng dập tắt huỳnh quang theo nồng độ [7].

KẾT LUẬN

Vật liệu huỳnh quang $BaLaAlO_4:Sm^{3+}$ đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp sol-gel, với điều kiện nung thiêu kết tối ưu là 1100 °C và nồng độ pha tạp Sm^{3+} tối ưu là 2 mol%. Phổ phát quang cho thấy đỉnh kích thích tại 404 nm và đỉnh phát xạ tại 600 nm, tương ứng với phát xạ ánh sáng đỏ cam đặc trưng. Kết quả đo thời gian sống giảm dần theo nồng độ Sm^{3+} từ 1,659 ms (1 mol%) xuống còn 1,012 ms (5 mol%). Vật liệu thu được có tiềm năng ứng dụng trong đèn LED ánh sáng trắng (w-LED) sử dụng nguồn kích thích UV hoặc ánh sáng xanh hoặc phát hiện dấu vân tay chìm.

Lời cảm ơn: Nghiên cứu này được tài trợ bởi Đại học Bách khoa Hà Nội trong đề tài mã số T2024-PC-097.

Tài liệu tham khảo

1. N. Kaushal, P. Kaushal, Journal of Biometrics & Biostatistics, 2, 4, 1000123 (2011).
2. G.L. Thomas, Journal of Physics E: Scientific Instruments, 11, 8, 722 (1978).
3. P. Rasin, V.S. Kumar, K.M. Malappuram, A. Sreekanth, Current Analytical Chemistry, 19, 10, 693–703 (2023).
4. J. Oliva, et al., Optik, 241, 167011 (2021).
5. P. Sehrawat, et al., Chemical Physics Letters, 758, 137937 (2020).
6. G.R. Mamatha, et al., Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 439, 114560 (2023).
7. P. Sehrawat, et al., Materials and Manufacturing Processes, 1259–1267 (2020).

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VÀ KHẢO SÁT TÍNH CHẤT ĐIỆN HÓA KHỬ CO_2 CỦA VẬT LIỆU CoS

Nguyễn Đăng Phú[1], Nguyễn Kiều Chang[2], Phạm Văn Hải[2,3], Lục Huy Hoàng[2,3,*]

[1]Khoa Điện tử Viễn thông, Trường Đại học Công nghệ, Đại học Quốc gia Hà Nội, Số 144 Xuân Thủy, Cầu Giấy, Hà Nội
[2]Khoa Vật Lí, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội, Số 136 Xuân Thủy, Cầu Giấy, Hà Nội
[3]Viện Khoa học Tự nhiên, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội, Số 136 Xuân Thủy, Cầu Giấy, Hà Nội

*Email: hoanglhsp@hnue.edu.vn

Tóm tắt:

Trong nghiên cứu này, vật liệu cobalt sulfide (CoS) đã được chế tạo thành công bằng phương pháp vi sóng sử dụng tiền chất cobalt acetate hydroxide (CAH) và thioacetamide (TAA) chứa tiền chất lưu huỳnh. Ảnh hưởng của tỉ lệ mol polyvinylpyrrolidone (PVP)/cobalt acetate đến độ kết tinh, hình thái và diện tích bề mặt riêng của CoS được khảo sát bằng XRD, Raman, SEM/TEM và hấp phụ - giải hấp N_2. Kết quả cho thấy, vật liệu đạt kết tinh đơn pha khi tỉ lệ PVP/cobalt acetate ≥ 4/9. Mẫu CoS chế tạo với tỉ lệ 6/9 có cấu trúc rỗng, diện tích bề mặt lớn và cho hoạt tính điện hóa khử CO_2 cao nhất, với mật độ dòng cực đại 821 $\mu A \cdot cm^{-2}$ tại thế -0,54 V (so với RHE) trong dung dịch $NaHCO_3$ 0,1 M bão hòa CO_2. Các kết quả nghiên mở ra triển vọng ứng dụng vật liệu CoS chế tạo bằng phương pháp hóa có hỗ trợ của vi sóng trong lĩnh vực điện hóa khử CO_2.

Từ khóa: Vật liệu CoS, phương pháp hóa có hỗ trợ vi sóng và thủy nhiệt, điện hóa khử CO_2.

GIỚI THIỆU

Phát thải quá mức CO_2 từ việc đốt nhiên liệu hóa thạch và các quy trình công nghiệp đang là một trong những nguyên nhân chính gây nóng lên toàn cầu và biến đổi khí hậu [1]. Việc chuyển hóa CO_2 thành các hóa chất hoặc nhiên liệu có giá trị gia tăng thông qua phản ứng khử CO_2 (CO_2RR) được xem là một giải pháp tiềm năng nhằm giảm phát thải khí nhà kính, đồng thời tạo ra các chất mang năng lượng tái tạo [2]. Tuy nhiên, CO_2 là một phân tử có độ bền nhiệt động học cao ($\Delta G° = -394,4$ kJ·mol^{-1}), đòi hỏi vật liệu xúc tác hiệu suất cao với cấu trúc bề mặt, đặc tính điện tử và độ ổn định được tối ưu để hoạt hóa và thúc đẩy quá trình khử [3]. Trong những năm gần đây, các sulfide kim loại chuyển tiếp đã nổi lên như những vật liệu xúc tác hứa hẹn cho CO_2RR nhờ sự phong phú, khả năng điều chỉnh tính chất điện tử và sự hiện diện của nhiều tâm hoạt động [4]. Trong số đó, cobalt sulfide (CoS) thu hút sự quan tâm lớn bởi sự đa dạng về dạng thù hình (CoS, CoS_2, Co_9S_8) [5, 6], độ dẫn điện cao và khả năng xúc tiến các quá trình chuyển electron đa bước [7]. Những đặc tính này giúp CoS tăng cường quá trình tách điện tích, cải thiện khả năng hấp phụ CO_2 và giảm quá thế, phù hợp cho cả hệ điện hóa và quang xúc tác [8, 9]. Ngoài ra, CoS còn được nghiên cứu rộng rãi trong các ứng dụng tích trữ năng lượng như siêu tụ điện [10, 11].

Nhiều phương pháp đã được áp dụng để chế tạo CoS như thủy nhiệt [10, 11], hồi lưu [12], đồng kết tủa [13], hóa có hỗ trợ vi sóng [14]. Trong đó, phương pháp hóa có hỗ trợ của vi sóng cho phép gia nhiệt nhanh, đồng đều, tiết kiệm thời gian và năng lượng, đồng thời tạo ra sản phẩm có cấu trúc nano đồng nhất. Mặc dù phương pháp này đã được áp dụng để chế tạo CoS cho ứng dụng siêu tụ điện [12]. nhưng các nghiên cứu ứng dụng trong điện hóa khử CO_2 vẫn còn hạn chế.

Trong nghiên cứu này, chúng tôi chế tạo vật liệu CoS bằng phương pháp hóa có hỗ trợ của vi sóng, khảo sát ảnh hưởng của tỉ lệ mol PVP/cobalt acetate đến đặc trưng cấu trúc, hình thái và diện tích bề mặt. Hoạt tính điện hóa khử CO_2 của vật liệu được đánh giá thông qua các phép đo CV và LSV trong môi trường $NaHCO_3$ 0,1 M bão hòa CO_2, nhằm xác định điều kiện chế tạo tối ưu cho ứng dụng CO_2RR.

THỰC NGHIỆM

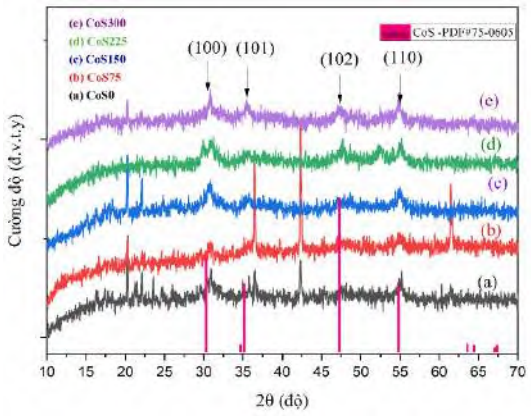
Vật liệu cobalt sulfide (CoS) được tổng hợp bằng quy trình hai giai đoạn có hỗ trợ vi sóng, sử dụng cobalt(II) acetate tetrahydrate, ethanol, thioacetamide (TAA) và polyvinylpyrrolidone (PVP) làm tiền chất. Ở giai đoạn thứ nhất, cobalt acetate (0,96 g) được hòa tan cùng các lượng PVP khác nhau (0; 0,75; 1,5; 2,25; 3 g, tương ứng với tỉ lệ mol PVP/cobalt acetate = 0; 2/9; 4/9; 6/9; 8/9) trong 150 mL ethanol, khuấy từ 1 giờ và xử lý bằng vi sóng (750 W, 12 phút). Kết tủa thu được đem li tâm, rửa ethanol và sấy chân không ở 50 °C để tạo cobalt acetate hydroxide (CAH). Ở giai đoạn thứ

hai, 0,16 g CAH và 0,225 g TAA được hòa tan trong 80 mL ethanol, khuấy từ 30 phút và xử lý vi sóng 10 phút. Sản phẩm sau đó được li tâm, rửa, sấy ở 50 °C để thu CoS. Các mẫu được ký hiệu là CoS0PVP, CoS75PVP, CoS150PVP, CoS225PVP và CoS300PVP.

Đặc trưng cấu trúc được phân tích bằng nhiễu xạ tia X (XRD, EQUINOX, Cu Kα, λ = 0,154 nm, 2θ = 10^o-70°); dao động mạng được khảo sát bằng phổ Raman (LabRAM HR Evolution, laser kích thích 523,5 nm). Hình thái học được quan sát bằng kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM, JEM-1400 Flash, JEOL) và diện tích bề mặt riêng được xác định bằng phương pháp hấp phụ - giải hấp N_2 (3Flex, Micromeritics). Các phép đo điện hóa được thực hiện trên hệ SP-50e (Biologic). Mực xúc tác được chuẩn bị bằng cách phân tán CoS và carbon black (tỉ lệ khối lượng 2:1, ~30 µg) trong dung dịch Nafion, siêu âm 1 giờ. Sau đó, 20 µL mực được nhỏ lên điện cực graphite (diện tích 0,283 cm²) và sấy khô ở 50 °C. Hoạt tính khử CO_2 được đánh giá trong dung dịch $NaHCO_3$ 0,1 M bão hòa CO_2 bằng phương pháp quét thế vòng (CV, -0,4 đến 1,6 V vs. RHE) và quét thế tuyến tính (LSV, -0,6 đến 0,6 V vs. RHE).

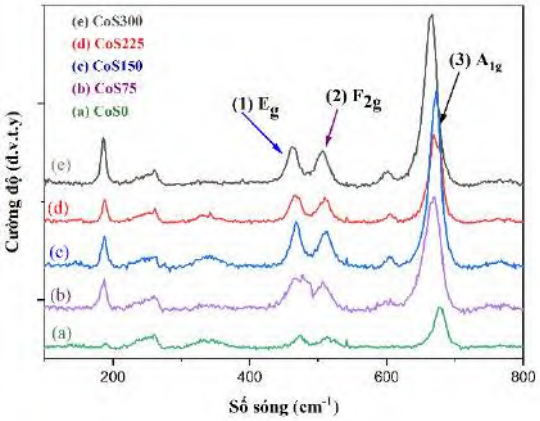
KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu CoS chế tạo bằng phương pháp thủy nhiệt có tỷ lệ mol PVP/cobalt acetate khác nhau được trình bày trên Hình 1.



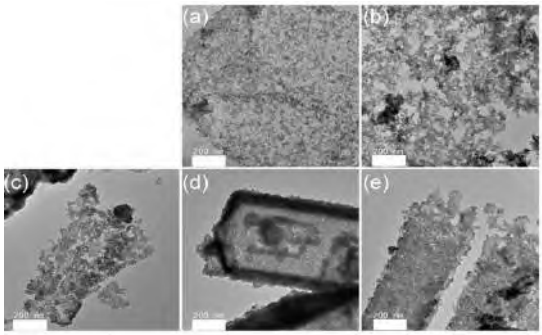
Hình 1: Giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu CoS không có sự tham gia của PVP (a), tỉ lệ mol PVP/cobalt acetate 2/9 (b); 4/9 (c); 6/9 (d) và 8/9 (e)

Kết quả cho thấy, giản đồ nhiễu xạ của mẫu không có sự tham gia của PVP (CoS0) có sự xuất hiện của các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của CoS ở vị trí 30,8°; 35,5°; 47° và 54,5° tương ứng với các mặt phẳng mạng (100); (101); (102) và (110) (thẻ chuẩn - PDF#75-6065 cấu trúc hecxagonal). Ngoài ra, còn có sự xuất hiện một số đỉnh nhiễu xạ tại các vị trí khác chứng tỏ mẫu kết tinh không đơn pha. Khi có mặt của PVP với tỉ lệ mol PVP/cobalt acetate bằng 2/9 (CoS75) mẫu thu được cũng cho thấy sự tồn tại của pha CoS nhưng không đơn pha do còn xuất hiện một số đỉnh nhiễu xạ khác. Khi tăng tỉ lệ mol PVP/cobalt acetate lên 4/9; 6/9 và 8/9 giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu chỉ xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của CoS cấu trúc hecxagonal. Sự cải thiện này được giải thích bởi vai trò của PVP như một chất hoạt hóa, giúp kiểm soát tốc độ tạo mầm và phát triển tinh thể trong quá trình xử lý bằng phương pháp hóa có hỗ trợ của vi sóng, hạn chế sự kết tụ hạt và thúc đẩy sự hình thành cấu trúc tinh thể CoS tinh khiết, đồng nhất.



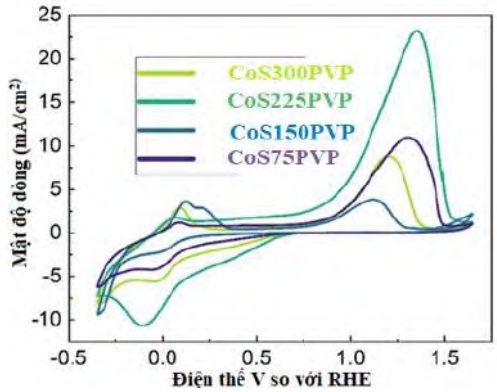
Hình 2: Phổ tán xạ Raman của mẫu không có sự tham gia của PVP (a), tỉ lệ mol PVP/cobalt acetate bằng 2/9 (b); 4/9 (c); 6/9 (d) và 8/9 (e)

Phổ tán xạ Raman của hệ mẫu CoS có tỷ lệ mol PVP/Cobalt acetate khác nhau được trình bày trên Hình 2. Kết quả cho thấy, phổ tán xạ Raman của các mẫu CoS với tỉ lệ mol PVP/cobalt acetate khác nhau đều xuất hiện các đỉnh đặc trưng E_g, F_{2g} và A_{1g}, với cường độ tương đối và vị trí đỉnh có sự khác biệt giữa các mẫu. Đối với các mẫu có tỉ lệ PVP/cobalt acetate 4/9, 6/9 và 8/9, vị trí các đỉnh có vị trí trùng khớp tốt với các nghiên cứu trước đây [15], kết quả này co thấy cho thấy cấu trúc CoS tinh khiết đã được hình thành. Ngược lại, ở các mẫu không sử dụng PVP (CoS0) và tỉ lệ 2/9 (CoS75), mặc dù vẫn quan sát được sự tồn tại của pha CoS, nhưng các vị trí đỉnh Raman bị dịch chuyển, có thể do ảnh hưởng của pha phụ làm biến đổi các dao động đặc trưng. Ở nồng độ PVP thấp, một số đỉnh yếu không xuất hiện rõ ràng do cường độ tín hiệu thấp. Từ các kết quả này, có thể kết luận rằng các mẫu CoS với tỉ lệ PVP/cobalt acetate 4/9, 6/9 và 8/9 đã được chế tạo thành công ở dạng đơn pha bằng phương pháp hóa có hỗ trợ của vi sóng.



Hình 3: Ảnh TEM của mẫu không có sự tham gia của PVP (a), mẫu có tỉ lệ mol PVP/cobalt acetate 2/9 (b); 4/9 (c); 6/9 (d) và 8/9 (e)

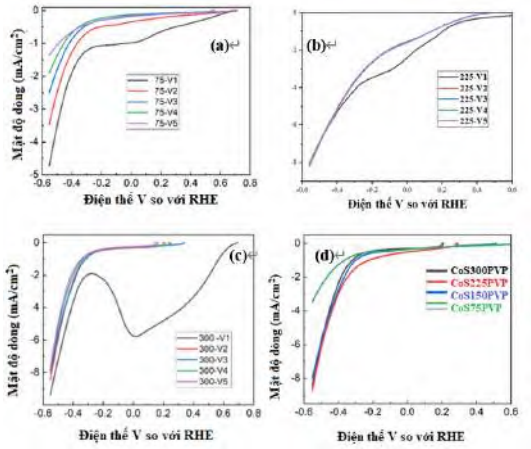
Ảnh TEM (Hình 3) cho thấy, mẫu CoS225PVP (tỉ lệ mol PVP/cobalt acetate là 6/9) có hình thái dạng ống trụ rỗng, với đường kính ngoài khoảng 300-400 nm. Cấu trúc rỗng này hình thành do trong quá trình phản ứng, các ion S^{2-} từ dung dịch khuếch tán từ ngoài vào, phản ứng với Co ở bề mặt tiền chất, đồng thời các ion Co^{2+} từ bên trong di chuyển ra ngoài. Cơ chế trao đổi ion này dẫn đến sự hình thành lớp CoS ở vỏ ngoài, trong khi phần lõi bên trong bị loại bỏ, tạo nên cấu trúc rỗng đặc trưng. Hình thái rỗng và đồng nhất của mẫu CoS225PVP được dự đoán sẽ góp phần tăng diện tích bề mặt hoạt động, từ đó cải thiện đáng kể hiệu suất xúc tác điện hóa. Ngược lại, các mẫu còn lại không đạt được sự đồng nhất về hình thái học, chủ yếu gồm các hạt kết tụ hoặc cấu trúc không đều.



Hình 4: Đường đặc trưng CV của các mẫu có tỉ lệ mol PVP/cobalt acetate là 2/9 (CoS75PVP); 4/9 (CoS150PVP); 6/9 (CoS225PVP) và 8/9 (CoS300PVP)

Kết quả đo diện tích bề mặt riêng (BET) cho thấy CoS225PVP có diện tích bề mặt lớn nhất, đạt 74,7 m^2/g, cao hơn đáng kể so với các mẫu CoS0, CoS75, CoS150 và CoS300, lần lượt là 29,7; 48,8; 59,0 và 36,0 m^2/g.

Kết quả đường CV của các mẫu chế tạo bằng phương pháp hóa có hỗ trợ của vi sóng ở các tỉ lệ mol PVP/Cobalt acetate khác nhau được trình bày trên Hình 4. Kết quả cho thấy, cả bốn mẫu CoS đều xuất hiện các đỉnh oxy hóa - khử đặc trưng, tuy nhiên cường độ đỉnh và mật độ dòng thu được khác nhau đáng kể. Hầu hết, các mẫu đều thể hiện tính thuận nghịch điện hóa rõ rệt trong khoảng thế từ -0,4 V đến 1,6 V so với RHE. Đáng chú ý, mẫu CoS225PVP (tỉ lệ mol PVP/cobalt acetate = 6/9) có cường độ đỉnh cao nhất, tương ứng với mật độ dòng lớn nhất, phản ánh khả năng trao đổi điện tích vượt trội so với các mẫu còn lại. Trên nhánh quét khử (giảm thế từ 1,6 V về -0,4 V), đỉnh tại khoảng -0,1 V so với RHE được quy cho quá trình khử Co^{2+} thành Co^0. Trên nhánh quét oxy hóa (tăng thế), xuất hiện hai đỉnh rõ rệt: đỉnh thứ nhất ở khoảng +0,05 V so với RHE tương ứng với quá trình oxi hóa Co^0 thành Co^{2+}, tiếp theo là đỉnh thứ hai tại khoảng +1,3 V so với RHE, phản ánh quá trình oxy hóa tiếp Co^{2+} lên Co^{3+}. Sự hiện diện rõ ràng và cường độ cao của các đỉnh này ở mẫu CoS225PVP cho thấy vật liệu có khả năng thuận nghịch oxy hóa - khử tốt và hoạt tính điện hóa cao.



Hình 5: Đường LSV của các mẫu có tỉ lệ mol PVP/cobalt acetate là 2/9 (CoS75PVP); 4/9 (CoS150PVP); 6/9 (CoS225PVP) và 8/9 (CoS300PVP)

Kết quả LSV của các mẫu CoS với tỉ lệ mol PVP/cobalt acetate khác nhau (Hình 5) cho thấy tất cả đều có hoạt tính xúc tác, song mật độ dòng và độ ổn định điện hóa thay đổi rõ rệt. Trong đó, mẫu CoS225PVP (tỉ lệ 6/9) thể hiện ưu thế vượt trội: mật độ dòng cực đại đạt ~810 $\mu A \cdot cm^{-2}$ ngay từ vòng đầu, tăng nhẹ và duy trì ổn định ở khoảng 820 $\mu A \cdot cm^{-2}$ sau các vòng tiếp theo. Các đường LSV hầu như trùng khít, phản ánh tính ổn định điện hóa cao. Kết quả này phù hợp với đặc trưng đơn pha từ XRD, sự đồng nhất dao động mạng Raman, cùng hình thái ống trụ rỗng và diện tích bề mặt lớn (74,7 m^2/g) được quan sát qua TEM và BET. Ngược lại, mẫu CoS75PVP (2/9) chỉ đạt mật độ dòng ban đầu

~475 $\mu A \cdot cm^{-2}$ nhưng nhanh chóng suy giảm qua các chu kỳ, cho thấy hiệu suất thấp và kém bền. Mẫu CoS300PVP (8/9) cũng thể hiện sự giảm dòng đáng kể sau mỗi lần quét, phù hợp với dự đoán về cấu trúc kém ổn định từ XRD và SEM. Tổng hợp các kết quả LSV cùng dữ liệu cấu trúc - hình thái cho thấy CoS225PVP đạt sự cân bằng tối ưu giữa kết tinh, hình thái rỗng xốp, diện tích bề mặt và độ ổn định điện hóa, nhờ đó hứa hẹn ứng dụng hiệu quả trong xúc tác khử CO_2. Các phân tích XRD và Raman khẳng định chỉ những mẫu có tỉ lệ PVP ≥ 4/9 mới đạt pha tinh thể đơn, trong đó CoS225PVP có chất lượng kết tinh cao nhất. TEM và BET cho thấy cấu trúc ống trụ rỗng đường kính 300-400 nm với diện tích bề mặt lớn, tạo điều kiện thuận lợi cho khuếch tán ion và tiếp cận bề mặt xúc tác. Ngoài ra, phép đo CV cũng xác nhận CoS225PVP có quá trình oxy hóa - khử thuận nghịch với cường độ dòng mạnh, phản ánh khả năng trao đổi electron tốt. Kết hợp với kết quả LSV, có thể khẳng định CoS225PVP là mẫu xúc tác tối ưu, đáp ứng đồng thời yêu cầu về tinh khiết pha, cấu trúc rỗng, diện tích bề mặt lớn và độ bền điện hóa cao.

KẾT LUẬN

Vật liệu cobalt sulfide (CoS) đã được chế tạo thành công bằng phương pháp hóa có hỗ trợ của vi sóng, trong đó polyvinylpyrrolidone (PVP) đóng vai trò quan trọng trong việc kiểm soát quá trình kết tinh và hình thái học của các mẫu. Kết quả cho thấy, khi tỉ lệ mol PVP/cobalt acetate ≥ 4/9, CoS bắt đầu kết tinh đơn pha, và mẫu CoS225PVP (tỉ lệ mol PVP/cobalt acetate 6/9) được xác định là có các đặc tính tối ưu. Mẫu này sở hữu cấu trúc ống trụ rỗng với đường kính 300-400 nm, diện tích bề mặt riêng lớn nhất (74,7 m^2/g), đồng thời thể hiện các đặc trưng oxy hóa - khử thuận nghịch rõ rệt trong phép đo CV. Đặc biệt, trong phép đo LSV, mẫu CoS225PVP đạt mật độ dòng cực đại 820 $\mu A \cdot cm^{-2}$ tại thế -0,54 V (vs. RHE) và duy trì độ ổn định điện hóa cao sau nhiều vòng quét, vượt trội hơn so với các mẫu còn lại. Sự kết hợp đồng bộ giữa đặc trưng cấu trúc tinh thể, hình thái rỗng xốp, diện tích bề mặt lớn và tính chất điện hóa ổn định đã khẳng định rằng CoS225PVP là vật liệu xúc tác tiềm năng cho phản ứng khử CO_2 bằng phương pháp điện hóa.

Lời cảm ơn: Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển khoa học và công nghệ Quốc gia, mã số ĐLĐL.CN.36/23.

Tài liệu tham khảo

1. P. Friedlingstein, M. O'Sullivan, M.W. Jones, R.M. Andrew, Earth Syst. Sci. Data **17**, 965 (2025).
2. J. Qiao, Y. Liu, F. Hong, and J. Zhang, Chem. Soc. Rev. **43**, 631 (2013).
3. A.A. Peterson and J. K. Nørskov, J. Phys. Chem. Lett. **3**, 251 (2012).
4. R. He, X. Huang, and L. Feng, Energy and Fuels **36**, 6675 (2022).
5. M.S. Faber, R. Dziedzic, M.A. Lukowski, N.S. Kaiser, Q. Ding, and S. Jin, J. Am. Chem. Soc. **136**, 10053 (2014).
6. D. Venkatesan, T. Annamalai, S. Ramkumar, D. Kanagajothi, and P. S. Karthik, J. Mater. Sci. Mater. Electron. **35**, 1 (2024).
7. Z. Han, Q. Hu, Z. Cheng, G. Li, X. Huang, Z. Wang, H. Yang, X. Ren, Q. Zhang, J. Liu, and C. He, Adv. Funct. Mater. **30**, 2000154 (2020).
8. Y. Sun, Y. Deng, Y. Hu, L. Zhou, J. Lei, Y. Liu, and J. Zhang, New J. Chem. **49**, 5381 (2025).
9. S.A. Boussaa, L. Talbi, K. Benfadel, Y. Ouadah, A. Boukezzata, D. Allam, S. Hocine, O. Bouchelaghem, A.T. Khodja, M. Ayachi, L. Maifi, A. Manseri, and S. Kaci, J. Mater. Res. **40**, 727 (2025).
10. S.J. Bao, C.M. Li, C.X. Guo, and Y. Qiao, J. Power Sources **180**, 676 (2008).
11. H. Wan, X. Ji, J. Jiang, J. Yu, L. Miao, L. Zhang, S. Bie, H. Chen, and Y. Ruan, J. Power Sources **243**, 396 (2013).
12. Z. Yang, Q. Ma, L. Han, and K. Tao, Inorg. Chem. Front. **6**, 2178 (2019).
13. J. Wang, S. H. Ng, G. X. Wang, J. Chen, L. Zhao, Y. Chen, and H. K. Liu, J. Power Sources **159**, 287 (2006).
14. B. You, N. Jiang, M. Sheng, and Y. Sun, Chem. Commun. **51**, 4252 (2015).
15. D. Ma, B. Hu, W. Wu, X. Liu, J. Zai, C. Shu, T. Tadesse Tsega, L. Chen, X. Qian, and T. L. Liu, Nat. Commun. 2019 101 **10**, 1 (2019).

HIỆU SUẤT QUANG XÚC TÁC CỦA VẬT LIỆU Bi_2WO_6 PHA TẠP CÁC NGUYÊN TỐ Fe, Ag, Mo, Gd, N ĐƯỢC TỔNG HỢP BẰNG PHƯƠNG PHÁP HÓA CÓ HỖ TRỢ VI SÓNG VÀ THỦY NHIỆT

Nguyễn Đăng Phú[1], Vũ Quốc Trung[2] , Phạm Văn Hải[2,3], Lục Huy Hoàng[2,3,*]

[1]Khoa Điện tử Viễn thông, Trường Đại học Công nghệ, Đại học Quốc gia Hà Nội, Số 144 Xuân Thủy, Cầu Giấy, Hà Nội
[2]Khoa Vật Lí, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội, Số 136 Xuân Thủy, Cầu Giấy, Hà Nội
[3]Viện Khoa học Tự nhiên, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội, Số 136 Xuân Thủy, Cầu Giấy, Hà Nội

*Email: hoanglhsp@hnue.edu.vn

Tóm tắt:

Bi_2WO_6 là một oxit lớp thuộc họ Aurivillius có tiềm năng ứng dụng lớn trong quang xúc tác dưới bức xạ khả kiến. Tuy nhiên, hiệu suất quang xúc tác của vật liệu này bị hạn chế bởi sự tái hợp nhanh của cặp electron - lỗ trống quang sinh. Trong nghiên cứu này, Bi_2WO_6 được pha tạp với các nguyên tố Fe, Ag, Mo, Gd và N bằng phương pháp tổng hợp kết hợp hóa có hỗ trợ của vi sóng và thủy nhiệt, cho phép tạo ra một tập hợp mẫu đồng nhất để so sánh khả năng quang xúc tác. Kết quả cho thấy việc pha tạp đều mang lại sự cải thiện đáng kể hoạt tính quang xúc tác so với Bi_2WO_6 tinh khiết, trong đó các nguyên tố thay thế vị trí Bi^{3+} (Fe, Ag) cho hiệu quả thấp hơn so với Gd và Mo, còn sự thay thế O^{2-} bằng N tạo ra hiệu suất cao nhất, với khả năng phân hủy Rhodamine B đạt 81 % sau 30 phút chiếu sáng.Việc phân tích so sánh hệ thống cho thấy tính năng quang xúc tác được tăng cường chủ yếu nhờ giảm tốc độ tái hợp electron - lỗ trống quang sinh. Đây là lần đầu tiên các hệ Bi_2WO_6 pha tạp nhiều nguyên tố khác nhau được chế tạo và so sánh trên cùng một quy trình tổng hợp, qua đó làm rõ vai trò đặc trưng của từng nguyên tố đối với cấu trúc điện tử và hiệu suất quang xúc tác của Bi_2WO_6.

Từ khóa: Vật liệu Bi_2WO_6, phương pháp hóa có hỗ trợ vi sóng và thủy nhiệt, hoạt tính quang xúc tác, vật liệu quang xúc tác trong vùng bức xạ khả kiến.

GIỚI THIỆU

Bi_2WO_6, một oxit lớp thuộc họ Aurivillius, được quan tâm rộng rãi nhờ độ bền hóa học và có khả năng quang xúc tác dưới bức xạ khả kiến, khiến nó trở thành vật liệu hứa hẹn cho các ứng dụng quang xúc tác xử lý ô nhiễm và tách nước [1, 2]. Tuy nhiên, hoạt tính quang xúc tác của Bi_2WO_6 vẫn còn hạn chế bởi sự tái hợp nhanh của cặp electron - lỗ trống quang sinh [3, 4]. Một trong những chiến lược hiệu quả để khắc phục vấn đề này là pha tạp các nguyên tố kim loại hoặc phi kim vào mạng tinh thể nhằm điều chỉnh cấu trúc điện tử và tạo các tâm bẫy thuận lợi cho quá trình tách tải [5-8]. Trong các công bố trước, nhóm nghiên cứu đã khảo sát nhiều hệ Bi_2WO_6 biến tính khác nhau. Vật liệu Bi_2WO_6 pha tạp N được chế tạo bằng quy trình hai bước (vi sóng - thủy nhiệt) cho thấy hiệu suất quang xúc tác vượt trội, với mức phân hủy Rhodamine B đạt 81 % sau 30 phút chiếu sáng khả kiến [9]. Kết quả XPS chỉ ra sự thay thế O^{2-} bởi N^{3-} trong mạng tinh thể, góp phần giảm tốc độ tái hợp electron - lỗ trống.

Trong nghiên cứu này, chúng tôi lần đầu tiên bổ sung mẫu Bi_2WO_6 pha tạp Mo và tiến hành so sánh đồng bộ các mẫu pha tạp Fe, Ag, Mo, Gd, N trên cùng một quy trình (vi sóng - thủy nhiệt), nhằm đánh giá trực tiếp ảnh hưởng của từng nguyên tố. Mục tiêu của nghiên cứu là cung cấp một phân tích tổng hợp và hệ thống về vai trò của các nguyên tố pha tạp khác nhau trong việc điều chỉnh cấu trúc điện tử và cải thiện hiệu suất quang xúc tác của Bi_2WO_6. Qua đó, công bố này không chỉ khẳng định ưu thế của các hệ đã biết mà còn bổ sung thêm dữ liệu quan trọng cho hệ pha tạp Mo, góp phần hoàn thiện bức tranh so sánh toàn diện về khả năng quang xúc tác của vật liệu Bi_2WO_6 biến tính bằng pha tạp.

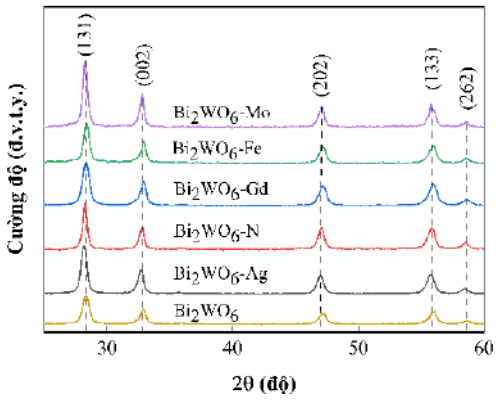
THỰC NGHIỆM

Trong nghiên cứu này, các mẫu Bi_2WO_6 tinh khiết và Bi_2WO_6 pha tạp Fe, Ag, Gd, Mo, N được chế tạo bằng phương pháp thủy nhiệt kết hợp hóa có hỗ trợ vi sóng (vi sóng - thủy nhiệt). Tiền chất sử dụng gồm $Bi(NO_3)_3$ và Na_2WO_4 để tạo khung Bi_2WO_6, cùng với các hợp chất pha tạp: $Fe(NO_3)_3{\cdot}9H_2O$ (Fe), $AgNO_3$ (Ag), $Gd(NO_3)_3{\cdot}6H_2O$ (Gd), $Na_2MoO_4{\cdot}2H_2O$ (Mo) và C_4HN_2O (N). Quy trình tổng hợp được tiến hành như sau: các tiền chất $Bi(NO_3)_3$ và Na_2WO_4 được hòa tan trong 200 mL nước cất để tạo dung dịch A. Dung dịch này được phối trộn riêng với từng hóa chất pha tạp theo tỉ phần khối lượng xác định nhằm thu được các hệ

mẫu Bi_2WO_6 tinh khiết, Bi_2WO_6-Fe, Bi_2WO_6-Ag, Bi_2WO_6-Gd, Bi_2WO_6-Mo và Bi_2WO_6-N. Hỗn hợp sau đó được khuấy từ trong tối 1 giờ, tiếp tục xử lý bằng vi sóng trong 30 phút ở công suất 75 % (công suất cực đại 1000 W). Sản phẩm sau đó được đem thủy nhiệt ở 160 °C trong 8 giờ. Sau quá trình thủy nhiệt, các mẫu được rửa ly tâm bốn lần ở tốc độ 3000-4000 vòng/phút, rồi sấy khô để thu được bột nano Bi_2WO_6 pha tạp. Các đặc trưng cấu trúc và tính chất quang học được khảo sát bằng nhiễu xạ tia X (XRD), hiển vi điện tử quét (SEM), phổ hấp thụ UV-Vis, phổ huỳnh quang (PL). Hoạt tính quang xúc tác của vật liệu được đánh giá thông qua phản ứng phân hủy dung dịch Rhodamine B (RhB) nồng độ 10 ppm dưới chiếu sáng đèn Xenon. Sự thay đổi cường độ đỉnh hấp thụ tại 540 nm được sử dụng để theo dõi nồng độ RhB còn lại theo thời gian.

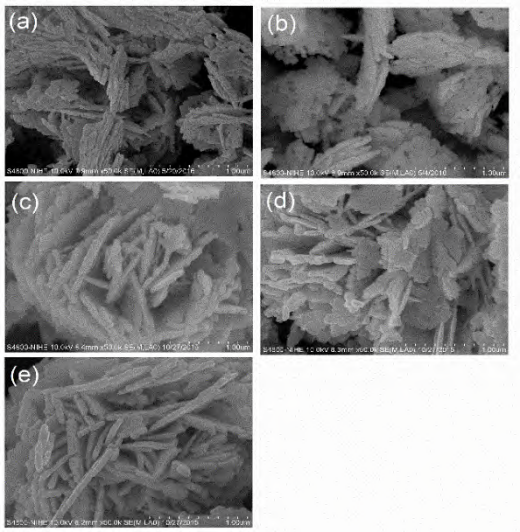
KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Hình 1 trình bày giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) của các mẫu Bi_2WO_6 tinh khiết và pha tạp Fe, Gd, Ag, Mo và N.



Hình 1: Giản đồ nhiễu xạ của các mẫu Bi_2WO_6 tinh khiết và pha tạp Fe, Ag, Gd, Mo và N

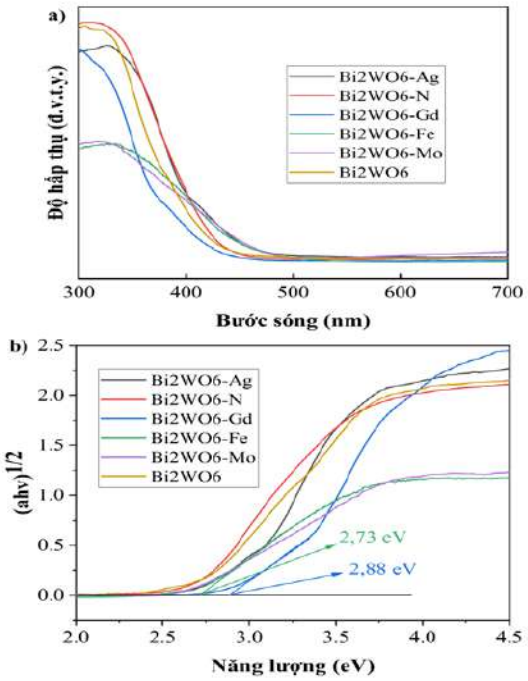
Kết quả cho thấy, giản đồ nhiễu xạ của các mẫu Bi_2WO_6 tinh khiết xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng tại các vị trí $2\theta \approx 28{,}30°$, 32,70°, 47,00°, 55,90° và 58,60°, tương ứng với pha trực thoi (orthorhombic) của Bi_2WO_6 (JCPDS 73-2020). Không phát hiện được bất kỳ đỉnh lạ nào trên giản đồ nhiễu xạ của các mẫu Bi_2WO_6 sau khi pha tạp. Tuy nhiên, khi so sánh với của Bi_2WO_6 tinh khiết, các đỉnh nhiễu xạ của các mẫu pha tạp có dịch chuyển nhỏ, phản ánh sự thay đổi thông số mạng do thay thế ion trong mạng tinh thể. Cụ thể, bán kính ion Gd^{3+} (0,938 Å) và Fe^{3+} (0,645 Å) nhỏ hơn Bi^{3+} (1,03 Å), nên khi các ion này thay thế Bi^{3+}, hằng số mạng có xu hướng giảm và đỉnh nhiễu xạ dịch về góc lớn hơn. Ngược lại, Ag^{+} (1,28 Å) có bán kính xấp xỉ Bi^{3+} nên ít gây biến đổi thông số mạng, nhưng có thể tồn tại dạng cụm Ag hoặc Ag_2O trên bề mặt, tạo ứng suất kéo làm đỉnh nhiễu xạ dịch nhẹ về góc nhỏ hơn. Trong trường hợp pha tạp N, một phần ion O^{2-} được thay thế bởi N^{3-} (có bán kính nhỏ hơn), dẫn tới thay đổi cấu trúc cục bộ và xu hướng tăng nhẹ hằng số mạng. Với mẫu pha tạp Mo, sự thay thế ion Mo có thể gây biến dạng bát diện $[MO_6]$, làm thay đổi chiều dài liên kết Mo-O và làm tăng khuyết oxy, dẫn đến dịch chuyển đỉnh nhiễu xạ nhẹ nhưng không đáng kể. Như vậy, toàn bộ các mẫu pha tạp đều giữ nguyên pha trực thoi của Bi_2WO_6, trong khi sự dịch chuyển nhỏ của các đỉnh nhiễu xạ phản ánh rõ vai trò đặc trưng của từng ion pha tạp trong việc thay đổi cấu trúc cục bộ mạng tinh thể chủ.



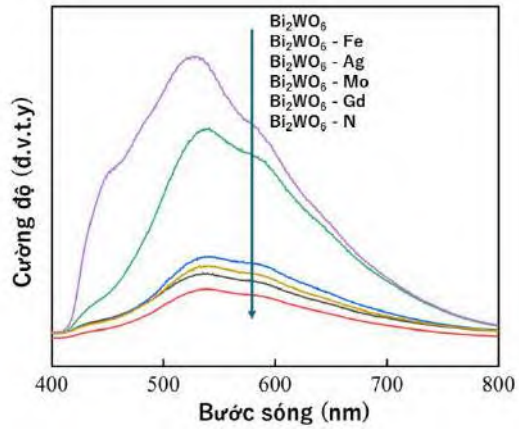
Hình 2: Ảnh SEM của các mẫu Bi_2WO_6 pha tạp Fe (a), Ag (b), Gd (c), Mo (d) và N (e)

Ảnh SEM của các mẫu Bi_2WO_6 pha tạp các nguyên tố Fe, Ag, Gd, Mo và N được trình bày trong Hình 2. Kết quả thu được cho thấy vật liệu có dạng siêu cấu trúc hình hoa được hợp thành bởi nhiều mảnh nhỏ có cấu trúc nano. Không có sự khác nhau rõ rệt về hình thái học của các mẫu được pha tạp với các nguyên tố khác nhau. Tính chất quang của các mẫu được khảo sát qua phổ UV-vis (Hình 3). Tất cả các mẫu Bi_2WO_6 (tinh khiết và pha tạp Gd, Ag, N, Fe, Mo) đều có bờ hấp thụ > 400 nm, cho thấy khả năng hấp thụ ánh sáng khả kiến được tăng cường. Các mẫu pha tạp xuất hiện đuôi hấp thụ mở rộng, gợi ý hình thành mức tạp chất. Cụ thể, với Ag, bờ hấp thụ dịch về vùng khả kiến do chuyển electron từ các orbital O-2p, Bi-6s, W-5d và 4d của Ag^{+}. Mẫu pha tạp N có cường độ hấp thụ tăng nhẹ kèm dịch đỏ. Việc pha tạp Gd^{3+} đã gây nhiễu loạn nhẹ trường tinh thể, dẫn đến dịch đỏ bờ hấp thụ nhưng không hình thành đuôi rõ. Việc pha tạp Fe^{3+} thay thế Bi^{3+} đã không làm thay đổi đáng kể phổ hấp

thụ. Mẫu pha tạp Mo có vùng cấm giảm rõ rệt, gắn với sự chuyển tiếp điện tích giữa electron d của Mo^{6+} và vùng dẫn Bi_2WO_6.



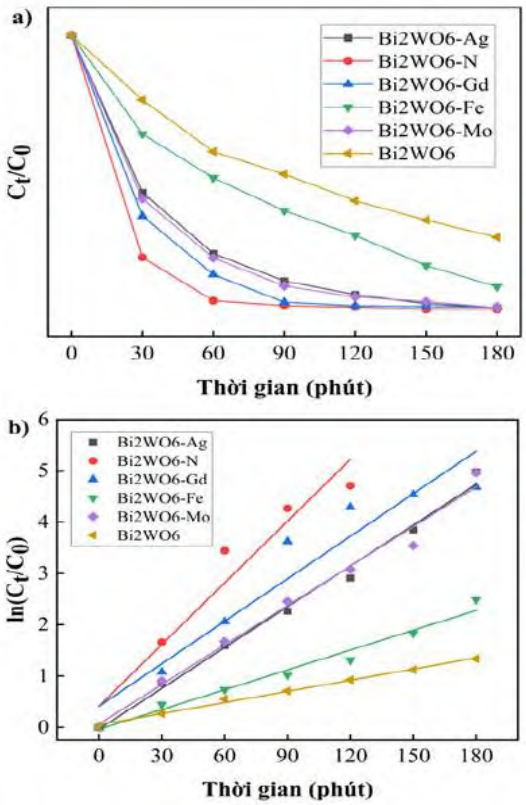
Hình 3: Phổ hấp thụ UV-vis và phổ chuyển đổi Tauc của các mẫu Bi_2WO_6, Bi_2WO_6 pha tạp với Fe, Gd, Ag, Mo và N



Hình 4: Phổ huỳnh quang của Bi_2WO_6, Bi_2WO_6 pha tạp Fe, Gd, Ag, Mo và N

Hình 4 trình bày phổ huỳnh quang của Bi_2WO_6 tinh khiết và pha tạp Fe, Ag, Gd, Mo, N. Tất cả các mẫu đều có đỉnh phát xạ ~544 nm, gắn với quá trình tái hợp electron-lỗ trống từ Bi-6s/O-2p sang W-5d trong $[WO^6]^{2-}$. So với mẫu tinh khiết, cường độ phát xạ của các mẫu pha tạp đều giảm, chứng tỏ việc thay thế nguyên tố đã hạn chế sự tái tổ hợp. Mẫu pha tạp N có cường độ huỳnh quang thấp nhất, phản ánh khả năng hạn chế mạnh nhất; Mẫu pha tạo Gd cũng có cường độ huỳnh quang giảm đáng kể, trong khi mẫu pha tạp Ag và Mo giảm vừa phải, còn Fe giảm ít nhất. Kết quả cho thấy, mẫu pha tạp Fe, Ag (thay thế vào vị trí Bi) làm giảm phát xạ ít hơn so với Mo, Gd (thay thế vị trí W) hay N (thay thế vị trí O).

Khả năng quang xúc tác của các vật liệu Bi_2WO_6 pha tạp Fe, Ag, Gd, Mo và N được đánh giá thông qua sự suy giảm nồng độ chất hữu cơ RhB theo thời gian khi được chiếu sáng. Kết quả sự suy giảm nồng độ theo thời gian của mẫu Bi_2WO_6 tinh khiết, Bi_2WO_6 pha tạp Fe, Ag, Gd, Mo và N với các nồng độ khác nhau được trình bày trên Hình 5.



Hình 5: Sự suy giảm nồng độ (a) và tốc độ phân hủy (b) RhB theo thời gian dưới tác dụng quang xúc tác của Bi_2WO_6, Bi_2WO_6 pha tạp với Fe, Gd, Ag, Mo, N

Kết quả cho thấy, hoạt tính quang xúc tác của Bi_2WO_6 được cải thiện rõ rệt khi được pha tạp, có tốc độ phân hủy RhB tăng lên so với mẫu tinh khiết. Trong số các hệ mẫu được khảo sát, mẫu pha tạp N thể hiện hiệu suất quang xúc tác cao nhất, với 81 % RhB bị phân hủy chỉ sau 30 phút chiếu sáng. Các mẫu pha tạp Gd và Mo cũng cho hiệu suất quang xúc tác cải thiện đáng kể so với Bi_2WO_6 tinh khiết, trong khi các mẫu pha tạp Fe và Ag cho hiệu suất thấp hơn. Kết quả này phản ánh rằng mỗi nguyên tố pha tạp có vai trò khác nhau trong việc nâng cao hiệu suất quang xúc tác. Nhưng điều có thể nhận thấy rõ ràng là khả năng tăng cường quang xúc tác của các mẫu pha tạp có liên quan chặt chẽ

đến mức độ suy giảm phát xạ huỳnh quang của các mẫu. Điều này cho thấy, tốc độ tái tổ hợp lỗ trống - điện tử đóng vai trò quan trọng trong việc tăng cường khả năng quang xúc tác của các mẫu.

Từ các kết quả đã công bố trước đây, có thể thấy cơ chế quang xúc tác của Bi_2WO_6 phụ thuộc rõ rệt vào loại nguyên tố pha tạp. Đối với mẫu pha tạp N, phép đo XPS khẳng định sự thay thế một phần O^{2-} bằng N^{3-} trong mạng tinh thể, hình thành liên kết O-Bi-N-W-O, trong khi thí nghiệm bẫy tâm tích cực cho thấy lỗ trống (h^+) là tâm xúc tác chủ đạo, nhờ đó mẫu này đạt hiệu suất cao nhất [9]. Mẫu pha tạp Fe chứng minh Fe^{3+} thay thế Bi^{3+} và chỉ làm giảm tốc độ tái hợp electron - lỗ trống ở mức hạn chế, dẫn đến hiệu suất quang xúc tác cải thiện không đáng kể [10]. Ngược lại, trong mẫu pha tạp Gd, ion Gd^{3+} thay thế Bi^{3+} tạo ra các bẫy electron nông, giúp ức chế mạnh quá trình tái hợp và nâng cao hiệu suất phân hủy RhB [6], vượt trội hơn so với các mẫu pha tạp Fe và Ag. Đối với mẫu pha tạp Ag, sự thay thế Ag^+ vào mạng Bi^{3+} gây ra sự dịch chuyển nhẹ vùng hấp thụ và ảnh hưởng đến tốc độ tái hợp [7], song hoạt tính xúc tác vẫn thấp hơn so với mẫu pha tạp N và Gd. Đặc biệt, trong nghiên cứu này, Bi_2WO_6 pha tạp Mo lần đầu tiên được bổ sung vào hệ thống, cho hiệu suất cao hơn Fe và Ag; kết quả gợi ý rằng Mo có thể gây biến dạng bát diện [MO_6] và tạo khuyết oxy, qua đó góp phần làm chậm quá trình tái hợp hạt tải quang sinh. Nhìn chung, cơ chế tăng cường hoạt tính quang xúc tác của Bi_2WO_6 chủ yếu liên quan đến việc hạn chế tái hợp electron - lỗ trống, với trật tự hiệu suất quan sát được là: N > Gd > Mo ≈ Ag > Fe.

KẾT LUẬN

Trong nghiên cứu này, Vật liệu Bi_2WO_6 tinh khiết và pha tạp Fe, Ag, Gd, Mo, N được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt có hỗ trợ vi sóng, cho phép so sánh trực tiếp ảnh hưởng của từng nguyên tố. Kết quả XRD, UV-Vis và PL cho thấy việc pha tạp không làm thay đổi cấu trúc pha tinh thể nhưng có ảnh hưởng đến cấu trúc vùng năng lượng và tốc độ tái tổ hợp hạt tải quang sinh. Hoạt tính quang xúc tác của các mẫu pha tạp đều cao hơn so với mẫu tinh khiết, trong đó mẫu pha tạp N đạt hiệu suất cao nhất, tiếp theo là Gd và Mo, còn Ag và Fe thấp hơn. Sự khác biệt chủ yếu do khả năng hạn chế tái hợp electron - lỗ trống, với trật tự hiệu suất quang xúc tác được tăng cường là: N > (Gd ≈ Mo) > Ag > Fe.

Lời cảm ơn: Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển khoa học và công nghệ Quốc gia (NAFOSTED) trong đề tài mã số 103.02- 2021.80.

Tài liệu tham khảo

1. H.M. El Sharkawy, A.M. Shawky, R. Elshypany, and H. Selim, Sci. Rep. **13**, 1 (2023).
2. L. Chen, B. Xu, M. Jin, L. Chen, G. Yi, B. Xing, Y. Zhang, Y. Wu, and Z. Li, J. Mol. Struct. **1278**, 134911 (2023).
3. M. Shang, W. Wang, S. Sun, L. Zhou, and L. Zhang, J. Phys. Chem. C **112**, 10407 (2008).
4. Y. Zhuo, J. Huang, L. Cao, H. Ouyang, and J. Wu, Mater. Lett. **90**, 107 (2013).
5. N. D. Phu, L. H. Hoang, X. B. Chen, M. H. Kong, H. C. Wen, and W. C. Chou, J. Alloys Compd. **647**, 123 (2015).
6. N. Dang Phu, L. Huy Hoang, P.C. Guo, X.B. Chen, and W. Ching Chou, J. Sol-Gel Sci. Technol. **83**, 640 (2017).
7. N.D. Phu, L.H. Hoang, P. Van Hai, T.Q. Huy, X.B. Chen, and W.C. Chou, J. Alloys Compd. **824**, 153914 (2020).
8. L.H. Hoang, N.D. Phu, P. Do Chung, P.C. Guo, X.B. Chen, and W.C. Chou, J. Mater. Sci. Mater. Electron. **28**, 12191 (2017).
9. L.H. Hoang, N.D. Phu, H. Peng, and X.B. Chen, J. Alloys Compd. **744**, 228 (2018).
10. L.H. Hoang, T.N. Hanh, V.Q. Trung, and N.D. Phu, Journal of Science Natural Science, 78-90 (2025).

SYNTHESIS AND PHOTOCATALYTIC PROPERTIES OF Bi_2MoO_6:Er/Yb PHOSPHORS

Nguyen Minh Tu[1,3], Tran Quang Huy[2], Hoang Nhu Van[3,*]

[1]Faculty of Pharmacy, Phenikaa University, Duong Noi, Ha Noi, Viet Nam
[2]Phenikaa University Nano Institute, Phenikaa University, Duong Noi, Ha Noi, Viet Nam
[3]Faculty of Materials Science and Engineering, Phenikaa University, Duong Noi, Ha Noi, Viet Nam

*Email: van.hoangnhu@phenikaa-uni.edu.vn

Abstract:

In this study, we report the photocatalytic properties of Bi_2MoO_6: Er/Yb phosphors synthesized by the solution combustion method. X-ray diffraction results confirmed the formation of a single-phase Bi_2MoO_6. The chemical element composition analysis indicated the presence of dopant ions (Er and Yb) and host lattice ions (Bi, O, and Mo), suggesting the successful synthesis of the phosphors. Under 975 nm excitation, the Bi_2MoO_6:Er/Yb phosphor emitted intense green upconversion (UC) regions at 520-560nm and a red region at 650-680 nm. Furthermore, the obtained phosphor showed good photocatalytic activity, with an MB degradation efficiency of 94.7 % after 180 min of sunlight irradiation. These results indicated that the Bi_2MoO_6:Er/Yb phosphor is a promising material for photocatalytic applications.

Keywords: Bi_2MoO_6:Er/Yb phosphor, photocatalytic, combustion method.

INTRODUCTION

Rare-earth (RE) ions doped upconversion (UC) phosphors have been widely studied for many field applications, such as solid-state lighting, photocatalysis, biological, and optical heating, because of their excellent physicochemical properties [1-4]. In the photocatalytic area, the traditional oxides such as TiO_2, ZnO, ZrO_2 indicates low photocatalytic activities because of a fast electron-hole pair recombination rate and a narrow absorption band (owing to considerable band gap energy) [4-6]. To overcome this limitation, the RE-doped UC phosphor has been the topic of attention. Accordingly, the presence of RE ions in the phosphor forms energy levels under the conduction band (CB) that act as a trap for electrons to limit the electron-hole recombination rate, leading to enhanced photocatalytic activity [4, 6]. Wang et al. [7] synthesized Sm doped Bi_2MoO_6 by the hydrothermal method for Rhodamine B degradation. The phosphors indicate good photocatalytic activity, due to the enhanced visible light absorption, narrower band gaps, and higher separation rate of electron-hole pairs derived from Sm trapping photogenerated electrons. Li et al. [8] observed the high photocatalytic activities of Dy/Sm doped Bi_2MoO_6, due to oxygen vacancy formation and limiting the recombination rate of electron-hole pairs. Meanwhile, Yang et al. [4, 6] confirmed that the presence of RE ions in the semiconductor materials improves photocatalysts' visible-light absorption efficiency and restrains the photo-induced carriers' recombination rate.

Bi_2MoO_6 (BMO) host lattice has been extensively studied for applications in photocatalysis, biomedicine, solid-state lighting, and thermal sensors [9, 10]. The structure of the BMO host contains the MoO_4^{2-} and $[Bi_2O_2]^{2+}$ layers, which act as effective electron conductor channels [11]. However, the single BMO host shows low efficiency photocatalysis due to the energy bandgap characteristics (approximately 2.6-2.8 eV) [10]. Therefore, several approaches to improve their photocatalytic activity, such as increasing the specific surface area, creating p-n heterojunctions with other materials to suppress the rapid recombination of electron-hole pairs [12], or doping with RE ions [13].

In this work, we report Er/Yb-doped Bi_2MoO_6 phosphor synthesized by the combustion method. The optical and photocatalytic properties of the phosphor were investigated. The main goal of this work is the successful synthesis of UC phosphor Bi_2MoO_6: Er, Yb via the combustion method with high efficiency photocatalysis under sunlight irradiation.

EXPERIMENTS

Bi_2MoO_6: Er^{3+}/Yb^{3+} phosphors were synthesized by the solution combustion method. Raw materials, such as $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ (Aldrich, 99 %),

$Er(NO_3)_3{\cdot}5H_2O$ (Merck, 99.9 %), $Yb(NO_3)_3{\cdot}5H_2O$ (Merck, 99.9 %), and $Bi(NO_3)_3{\cdot}4H_2O$ (Aldrich, 99 %) were used to synthesize phosphors. A series of samples was synthesized and labeled as BMO (S0), BMO: 5 %Er (S1), BMO: 5 %Er, 5 %Yb (S2), and BMO: 5 %Er, 10 %Yb (S3). The solutions were obtained by dissolving the raw materials in deionized water. The process synthesis includes steps: Firstly, the solutions Er^{3+} (5 mol%) and Yb^{3+} (10 mol%) were added into the Bi^{3+} solution to form a mixture solution (A) under stirring. Next, solution Mo^{6+} was added slowly into (A) to obtain homogeneous solutions. And then, 7.8 g ure was added to the mixture under vigorous stirring at 80 ℃ for 2 h to obtain the sol-gel. Subsequently, the sol-gel mixtures were subjected to a combustion reaction at 400 °C for 4 h in the air. Finally, the yellow precursor powder was collected, ground in an agate mortar, and annealed at 800 °C for 3 h to produce the obtained phosphors. To explore the phosphor's photocatalytic activity, the methylene blue (MB) efficiency degradation was carried out under sunlight radiation (38 ℃). 20 mg of catalysts was dispersed in 47 mL MB (10 ppm) and stirred for 15 min in the dark. Then, 3 mL H_2O_2 0.3 % (co-catalyst) was added to the mixture under magnetic stirring. After that, the solution was sunlight radiation. At each time (15 min), a dispersion of 5 mL was taken, and a centrifugation process separated the MB and the catalysts. The crystal structure of the phosphors was analyzed by X-ray diffraction (Bruker D8 Advance). The elemental composition was analyzed using energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) analysis (JEM 1010, JEOL Technique, Tokyo, Japan). The photoluminescence spectra (PL) were explored by the fluorescence spectrophotometer (Horiba, USA) coupled with a laser diode 975 nm. The absorption of MB solutions at the following times was explored by a UV/VIS spectrophotometer (Halo DB-20/Dynamica).

RESULTS AND DISCUSSION

Figure 1 shows the XRD patterns of the obtained phosphors. All the peaks match well with the standard card of the single phase γ-Bi_2MoO_6 (PDF# 00-033-0208) with structure $P2_1/c$ (14) [14]. The typical planes were clearly observed, such as (341), (600), (080), (680), (082), (941), (3 12 1), and (682). The diffraction peaks showed a sharp and high intensity, which confirms the high degree of crystallinity of the obtained phosphors. Moreover, impurity phases were not observed, confirming the high purity of the synthesized phosphors. These results could enhance their emission efficiency.

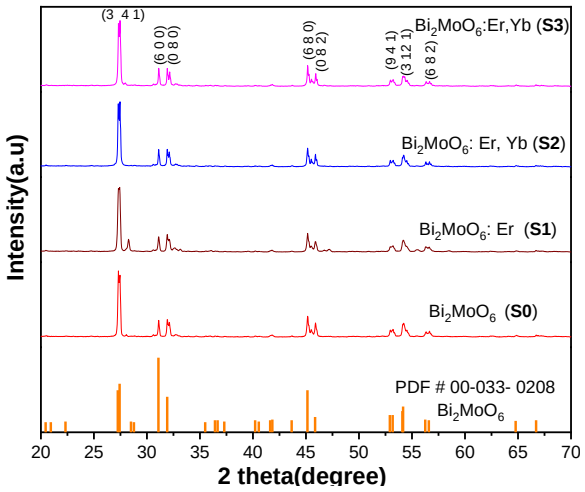


Figure 1: XRD patterns S0, S1, S2 and S3

Figure 2 shows the chemical element composition of the sample S2. As shown in Figure 2, the Bi, Mo, and O elements correspond to the host lattice, and the Er and Yb element is attributed to dopant ions. Impurity elements were not observed (the sum percent of the elements is 100 %), confirming the high purity of the obtained phosphor. The results agree with the XRD data (Figure 1).

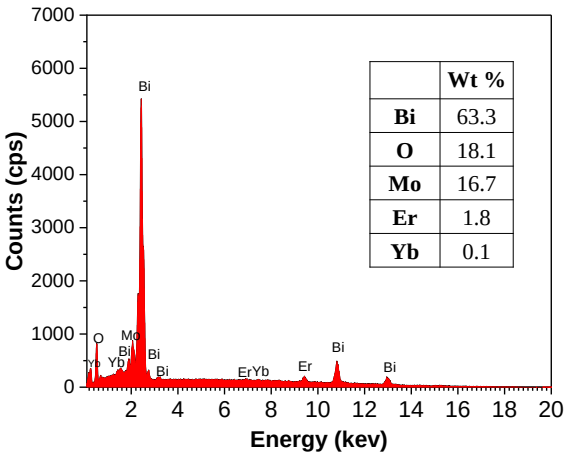


Figure 2: EDS spectra of Bi_2MoO_6: Er^{3+}/Yb^{3+}

Figure 3 shows the UC luminescence spectra of typical samples S1 and S2. The single Er doped sample (S1) indicates a weak green and red emission bands, while Er/Yb co-doped sample (S2) exhibits intense green/red UC emission. The green emission bands at 523 and 545 nm are due to $^2H_{11/2}$-$^4I_{15/2}$ and $^4S_{3/2}$-$^4I_{15/2}$ transitions, and the red emission band at 680 nm is attributed to $^4F_{9/2}$-$^4I_{15/2}$ transition

of the Er^{3+} ions. The sample S2 demonstrates intense UC emission compared to S1 that is due to energy transfer from Yb^{3+} to Er^{3+} [13, 15-17]. The emission characteristics of the phosphors confirmed the presence of Er/Yb ions in the host lattices, supporting the formation of the energy levels under the conduction band of BMO, which limits the electron-hole pair recombination process and enhances the efficiency degradation of MB solutions.

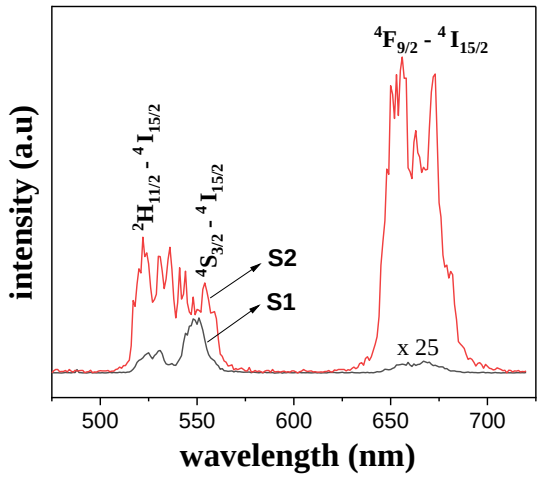


Figure 3: Upconversion luminescence spectra of typical samples S1 and S2

Figure 4a shows the photocatalytic activities of the sample S2 under the sunlight irradiation with different times. These results indicate that the MB degradation efficiency increases with increased illumination times. The efficiency of MB degradation is about 50 % within 45 min of irradiation. By decreasing the irradiation time of the sunlight, the efficiency of MB degradation significantly increases, reaching 94.7 % with 180 min irradiation (Figure 4b). The photocatalytic activity of the phosphor can be explained as follows [18]:

$$\text{Catalyst} + h\nu \rightarrow e_{CB}^- + h_{VB}^+ \quad (1)$$

$$e_{CB}^- + O_2 \rightarrow O_2^{\cdot -} \quad (2)$$

$$h_{VB}^+ + H_2O \rightarrow OH^{\cdot} + H^+ \quad (3)$$

$$H_2O_2 + h\nu \rightarrow 2OH^{\cdot} \quad (4)$$

$$O_2^{\cdot -} + OH^{\cdot} + MB \rightarrow \text{degraded products} \quad (5)$$

Furthermore, the presence of H_2O_2 acts as a co-catalyst, which supports obtaining the $2OH^{\cdot}$ in the valence band of the BMO host lattice [19, 20]. Moreover, the presence of Er/Yb ions leads to the formation of energy levels under the conduction band of BMO, which hinders electron-hole recombination. Thus, the photocatalysis efficiency was enhanced [8, 21]. These results are in good agreement with the previous study [8].

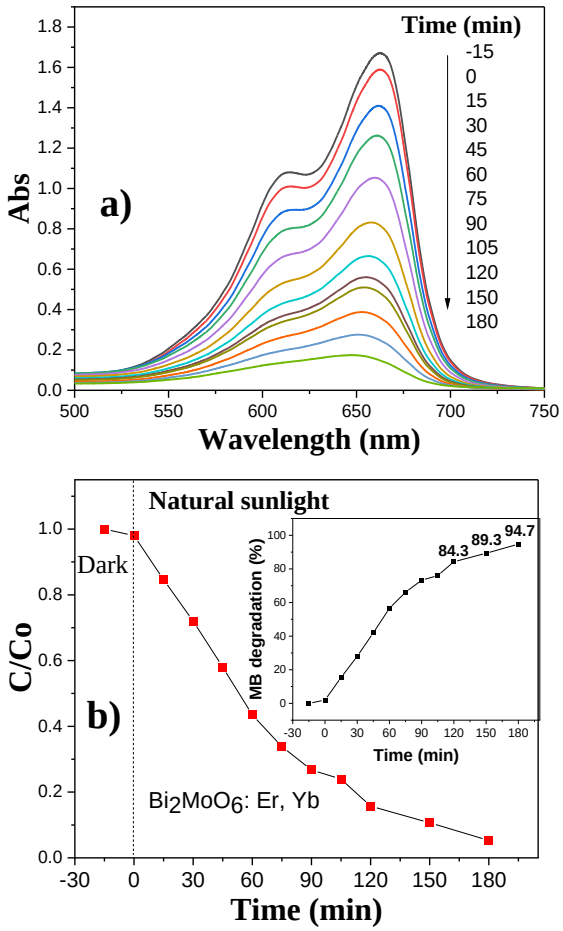


Figure 4: a) UV-Vis spectra of MB solution (10 ppm concentration) under UV light; b) Relationship between C/C_0 and time irradiation (t) (C and C0 are content of MB after degradation and initial content, respectively)

CONCLUSION

Bi_2MoO_6:Er, Yb phosphor with good UC emission and photocatalytic properties was successfully synthesized using a combustion method. XRD results indicate the formation of the single-phase γ-Bi_2MoO_6 with a $P2_1/c$ (14) structure. Under 975 nm excitation, the phosphors exhibit intense green UC emission at 523/545 nm and red emission at 680 nm of Er^{3+} ions. Additionally, samples co-doped with Er^{3+}/Yb^{3+} exhibit a significantly enhanced UC emission intensity. Furthermore, the obtained phosphor showed good photocatalytic activity, with an MB degradation efficiency of 94.7 % after 180

min of sunlight irradiation. The Bi_2MoO_6:Er, Yb phosphor indicates good optical and photocatalytic properties, making it suitable for optoelectronic and photocatalytic applications.

References

1. B. Zhou, B. Shi, D. Jin, X. Liu, Nat. Nanotechnol., 10, 11, 924-936 (2015).
2. F. Wang, X. Liu, Chem. Soc. Rev., 38, 4, 976-989 (2009).
3. R. Kiran, N. Kamath, M. I. Sayyed, A. H. Almuqrin, S. D. Kamath, RSC Adv., 15, 25, 20040-20060 (2025).
4. W. Yang, X. Li, D. Chi, H. Zhang, X. Liu, Nanotechnology, 25, 48, 482001 (2014).
5. H. Kumari, et al., Water Air Soil Pollut., 234, 6, 349 (2023).
6. N. us Saqib, R. Adnan, I. Shah, Environ. Sci. Pollut. Res., 23, 16, 15941-15951 (2016).
7. M. Wang, et al., J. Alloys Compd., 728, 739-746 (2017).
8. H. Li, W. Li, F. Wang, X. Liu, C. Ren, Appl. Catal. B: Environ., 217, 378-387 (2017).
9. Y. Peng, Y. Zhang, F. Tian, J. Zhang, J. Yu, Crit. Rev. Solid State Mater. Sci., 42, 5, 347-372 (2017).
10. P. Lyu, J. Phys.: Conf. Ser., 2608, 1, 012023 (2023).
11. Y. Chen, et al., ChemSusChem, 11, 9, 1521-1532 (2018).
12. Z. Yao, et al., Appl. Surf. Sci., 560, 150037 (2021).
13. N. Fan, et al., J. Mater. Res., 27, 11, 1471-1475 (2012).
14. T. Chen, G. S. Smith, J. Solid State Chem., 13, 4, 288-297 (1975).
15. D. Y. Wang, P. C. Ma, J. C. Zhang, Y. H. Wang, ACS Appl. Energy Mater., 1, 2, 447-454 (2018).
16. A. Pandey, V. K. Rai, V. Kumar, V. Kumar, H. C. Swart, Sens. Actuators B Chem., 209, 352-358 (2015).
17. X. Li, et al., Ceram. Int., 46, 13, 20664-20671 (2020).
18. K. Deepthi, P. Suresh, A. M. Umabala, A. V. Prasada Rao, Int. J. Appl. Chem., 13, 4, 773-785 (2017).
19. L. Li, X. Wang, J. Sol-Gel Sci. Technol., 79, 1, 107-113 (2016).
20. C. Yang, Y. Huang, F. Li, T. Li, J. Mater. Sci., 51, 2, 1032-1042 (2016).
21. D. Zhang, et al., Sep. Purif. Technol., 248, 117040 (2020).

THERMAL ANNEALING-DRIVEN MORPHOLOGY AND SERS ENHANCEMENT OF 600 nm Silica Monolayers

Dinh Thi Thanh Huyen[1,2], Nguyen Thi Thuy[1], Luu Thi Lan Anh[2], Nguyen Thi Thanh Lan[1], Chu Manh Hoang[1,*]

[1]Falculty of Electronic Materials and Devices, Hanoi University of Science and Technology, Hanoi, Vietnam
[2]Falculty of Engineering Physics, Hanoi University of Science and Technology, Hanoi, Vietnam

*Email: hoang.chumanh@hust.edu.vn

Abstract:

Silica nanoparticle monolayers with particle sizes of 600 nm were self-assembled on silicon substrates via spin-coating and subjected to thermal annealing at temperatures ranging from 700 °C to 900 °C. The annealing process induced notable morphological changes that directly influenced the surface-enhanced Raman scattering (SERS) performance after silver coating. Methylene blue (MB) was employed as a probe molecule to evaluate SERS signals. The results reveal a clear correlation between thermal annealing conditions, particle arrangement, and Raman enhancement. This study highlights the potential of thermally engineered silica monolayers for use as ultrasensitive SERS sensors.

Keywords: Silica nanoparticle monolayer, silicon substrate, thermal annealing, SERS enhancement.

INTRODUCTION

Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS) has emerged as a powerful vibrational spectroscopic technique, enabling ultra-sensitive detection down to the single-molecule level [1], [2]. Its signal amplification originates from localized surface plasmon resonance (LSPR) in metallic nanostructures (typically silver or gold), which create intense electromagnetic "hot spots" [3], [4]. The efficiency strongly depends on the morphology, density, and spatial arrangement of plasmonic structures [5].

While advanced fabrication methods such as EBL, FIB, and template-assisted growth can yield high-performance SERS substrates, self-assembled silica nanoparticle monolayers offer a low-cost and scalable alternative with tunable interparticle spacing [6]. Silica nanoparticle monolayers coated with silver are particularly attractive due to their chemical stability and mechanical robustness [7]. Uniform silica spheres synthesized via the Stöber method facilitate monolayer formation by spin-coating [8].

Thermal annealing is required to remove residues, enhance bonding, and tune morphology to optimize hot spot density. The annealing temperature critically affects surface structure and plasmonic properties [9]. Optimal conditions for silica-Ag systems have been suggested. Nevertheless, systematic studies on large particles (~600 nm) remain scarce.

This work investigates the morphological evolution of silver-coated 600 nm silica nanoparticle monolayers on silicon substrates under thermal annealing (700-900 °C), and correlates morphology with SERS enhancement to identify the optimal processing temperature for high-performance SERS substrates in rapid, sensitive molecular detection.

EXPERIMENT

Silica nanoparticles were synthesized by the Stöber method using TEOS as a precursor; after the reaction, the particles were formed and dispersed in ethanol. Silicon wafers were sequentially cleaned by ultrasonic treatment in acetone, ethanol, and DI water, followed by Piranha and RCA-1 solution. By optimizing the spin speed, a uniform particle distribution was achieved, resulting in the formation of extended monolayer regions.

The thermal annealing process applied to the silica-coated silicon samples is illustrated in Figure 1. Each annealing cycle consisted of three stages: heating, dwelling, and natural cooling. The samples were heated from room temperature (~25 °C) to the target annealing temperatures of 700, 750, 800, 850, and 900 °C at a constant heating rate of 5 °C/min. After reaching the desired temperature, the samples were maintained for 30 minutes. Subsequently, the furnace was switched off, and the samples were allowed to cool naturally to ambient conditions. The total duration of each annealing cycle was approximately 5-6.5 hours.

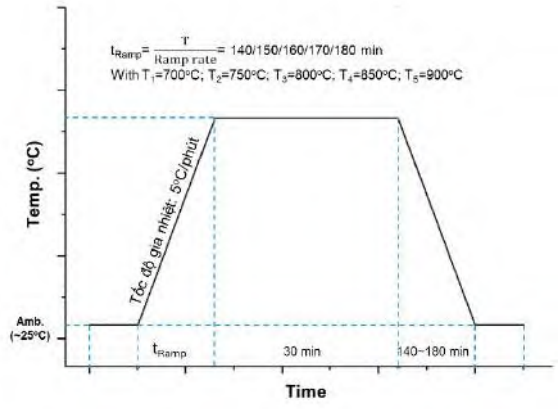


Figure 1: Temparature profile for annealing step.

After the annealing process, the silica particles were firmly anchored onto the silicon wafer surface, forming a stable foundation for subsequent metal deposition. To activate plasmonic activity, a thin metallic layer was required on the surface. Silver was selected as the coating material due to its superior plasmonic properties compared to other noble metals. The deposition was carried out using the sputtering technique under controlled vacuum conditions, ensuring uniform coverage of the silver layer on the silica particle monolayers. In addition, to evaluate the Raman enhancement of the structure, a small amount of MB solution was deposited on the sample surface. MB is a colored organic molecule with strong Raman signals and is commonly used as a standard probe in SERS studies.

RESULTS AND DISCUSSIONS

Morphological Alterations Driven by Annealing Temperature

Before annealing, the silica particles show uneven and unstable shapes, as seen in the SEM image in Figure 2. Some particles are in close proximity, which causes the edges between them to be blurred or slightly stuck together, making the boundaries unclear. The particle surfaces are still rough and not fully smooth, indicating that the structure is not completely crystallized.

The particle size distribution chart (Figure 3) indicates that the particles are predominantly concentrated in the range of 600-650 nm, with an average diameter of approximately 626.7 nm and a relatively small standard deviation of σ = 21.5 nm, reflecting a narrow size distribution. These results demonstrate that the particle sample possesses high uniformity, making it suitable for the fabrication of monolayer films for studies or applications related to surface optical effects.

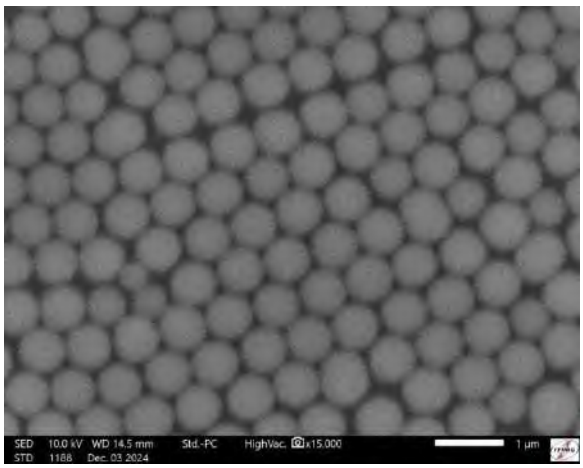


Figure 2: SEM image of silica particles before annealing

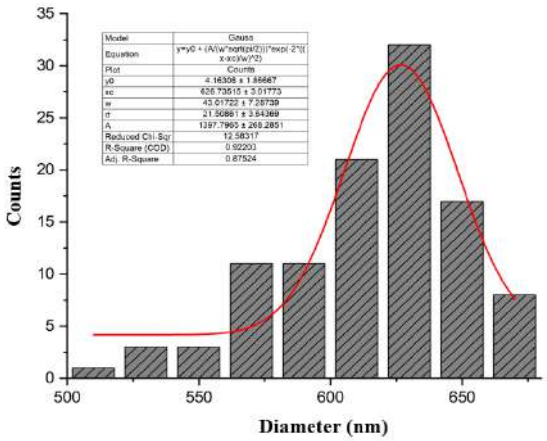


Figure 3: Particle size distribution of the silica particles

After annealing at different temperatures ranging from 700 °C to 900 °C, the surface morphology of the silica monolayer shows noticeable changes, as shown in Figure 4. At lower temperatures, the particles largely retain their original spherical shape with slightly rough surfaces, and some closely spaced particles exhibit blurred contact edges, indicating weak interparticle connections. As the temperature increases, particularly from 750 °C onwards, the particle surfaces become smoother, the boundaries between particles become well-defined, and the particles tend to adhere more firmly at contact points.

The morphology of the silica monolayer changes progressively with annealing temperature. At

700 °C, particles mostly retain their spherical shapes but show blurred boundaries and slight adhesion. At 750 °C, the particles are evenly distributed, well-separated, and maintain clear boundaries, indicating an optimal temperature for morphological stability and good interparticle adhesion. At 900 °C, particle adhesion and coalescence increase, boundaries become less distinct, and some particles lose their spherical shape, leading to reduced surface uniformity and structural resolution.

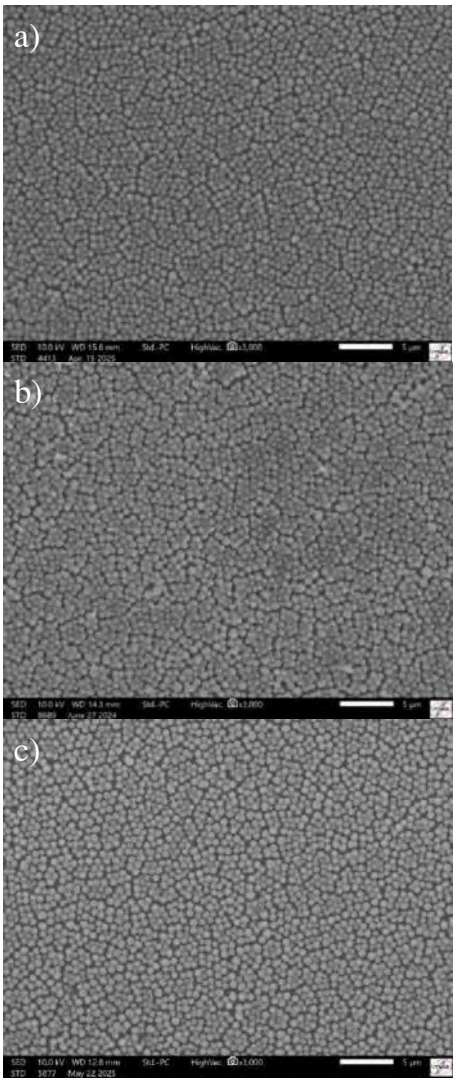


Figure 4: SEM images of silica particles after annealing at different temperatures: a) 700 °C, b) 750 °C, c) 900°C

Effect of Annealing Temperature on SERS

Raman spectrum of MB before sputtering exhibits several distinct characteristic peaks, as shown in Figure 5. The peak at 521 cm^{-1} corresponds to the Si-Si bond vibration in the crystalline silicon substrate. The peak at 1396 cm^{-1} is attributed to the C-N symmetric stretching, while the cluster of peaks between 1436 and 1471 cm^{-1} arises from the C-N asymmetric stretching. The most intense peak at 1626 cm^{-1} is assigned to the C-C ring stretching, representing a prominent feature of the MB molecular structure in the Raman spectrum [10], [11].

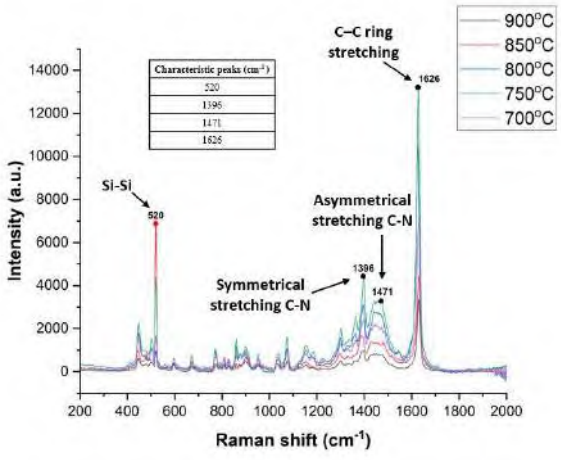


Figure 5: Raman spectra of MB before sputtering the Ag layer at different annealing temperatures

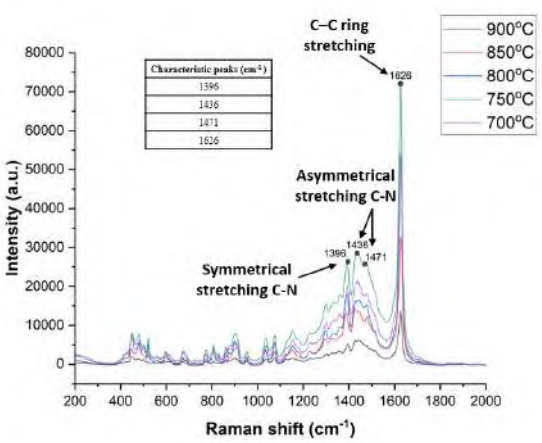


Figure 6: Raman spectra of MB after sputtering the Ag layer at different annealing temperatures.

Figure 6 shows the Raman spectra after sputtering. The MB signal at 1626 cm^{-1} (C-C ring stretching) is significantly enhanced compared to the unsputtered sample, with the 750 °C annealed sample showing the highest intensity (~72,000 a.u.), indicating the optimal SERS condition. The signal decreases at higher annealing temperatures, with the 900 °C sample showing the lowest intensity (~13,000 a.u.). The peak at 1396 cm^{-1} (C-N symmetric stretching)

also becomes more pronounced, while the substrate peak at 521 cm^{-1} is relatively suppressed, especially for the 750 °C sample.

Raman intensity under the five different annealing temperatures can be theoretically explained. When the silica-coated substrates are annealed at higher temperatures, changes in the particle morphology (size and shape), rearrangement of the silica particles after annealing, and the interparticle bonding that forms at high temperatures may contribute to a reduction in the Raman intensity.

Raman spectrum at 750 °C shows a clear difference between the unsputtered sample and the Ag-sputtered sample. After sputtering, the Raman signal intensity is significantly enhanced across the entire spectral range, particularly at the peak around 1626 cm^{-1}, corresponding to the C-C stretching vibration in the aromatic ring of the MB molecule. This increase provides clear evidence of the SERS effect due to the presence of the thin silver layer on the silica particles.

CONCLUSION

In this paper, we demonstrate the critical role of thermal annealing in controlling the morphology and SERS performance of silica monolayers with an average diameter of 626 nm ± 21 nm. Annealing alters particle arrangement, surface roughness, and interparticle bonding, which directly affect Raman signal enhancement. Among the conditions investigated, an optimal annealing temperature was identified, providing uniform particle distribution, well-defined shapes, and stable interparticle connections, resulting in the highest SERS performance. Annealing beyond this optimal temperature leads to excessive particle coalescence and reduced uniformity, decreasing the SERS effectiveness. These findings highlight the importance of carefully tuning annealing conditions to achieve morphological stability and enhanced Raman signals, offering guidance for the design of high-performance SERS sensors.

References

1. M. Fleischmann, P.J. Hendra, A.J. McQuillan, Chem. Phys. Lett., 26, 2, 163-166 (1974).
2. E.C. Le Ru, E. Blackie, M. Meyer, P.G. Etchegoin, J. Phys. Chem. C, 111, 37, 13794-13803 (2007).
3. K.L. Kelly, E. Coronado, L.L. Zhao, G.C. Schatz, J. Phys. Chem. B, 107, 3, 668-677 (2003).
4. K. Kneipp, H. Kneipp, I. Itzkan, R.R. Dasari, M.S. Feld, J. Phys.: Condens. Matter, 14, 18, R597-R624 (2002).
5. M. Moskovits, Rev. Mod. Phys., 57, 3, 783-826 (1985).
6. S.M. Yang, S.G. Jang, D.G. Choi, S. Kim, H.K. Yu, Small, 2, 4, 458-475 (2006).
7. C.J. Brinker, G.W. Scherer, Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, Academic Press, San Diego (1990).
8. T. Ogi, L.B.M. Lopez, F. Iskandar, K. Okuyama, Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp., 297, 1-3, 71-78 (2007).
9. H. Sun, et al., Materials, 13, 8, 1872 (2020).
10. C. Li, Y. Huang, K. Lai, B.A. Rasco, Y. Fan, Food Control, 65, 99-105 (2016).
11. Wang S.F., Kudo T., Yuyama K.I., Sugiyama T., Masuhara H., Langmuir, 32, 47, 12488-12496 (2016).

TỔNG HỢP VÀ NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT QUANG, HOẠT TÍNH XÚC TÁC CỦA VẬT LIỆU BiOBr:Ho^{3+}, Yb^{3+}

Lê Thị Vân[1], Nguyễn Văn Hải[2], Hoàng Như Vân[3], Nguyễn Thị Hồng Hạnh[1], Đỗ Danh Bích[1,*]

[1]Khoa Vật lí, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội, Số 136 Xuân Thủy, Cầu Giấy, Hà Nội
[2]Khoa Hóa học, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội, Số 136 Xuân Thủy, Cầu Giấy, Hà Nội
[3]Khoa Khoa học và Kỹ thuật Vật liệu, Trường Đại học Phenikaa, Yên Nghĩa, Hà Nội

*Email: dodanhbich@hnue.edu.vn

Tóm tắt

Hệ vật liệu BiOBr:5 %Ho^{3+}, x %Yb^{3+} (x = 0-12 %) đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp thủy nhiệt và khảo sát tính chất cấu trúc, quang và hoạt tính xúc tác quang. Phân tích XRD cho thấy tất cả mẫu có cấu trúc pha đơn tứ phương, kết tinh tốt, không lẫn tạp chất. Sự pha tạp Yb^{3+} làm đỉnh nhiễu xạ dịch về góc lớn hơn, xác nhận ion Yb^{3+} thay thế vào mạng BiOBr. Kết quả phân tích tán xạ raman chứng minh sự ổn định cấu trúc và năng lượng phonon thấp, phù hợp cho phát quang chuyển đổi ngược. Phổ huỳnh quang (PL) cho thấy hai vùng phát xạ mạnh: xanh lục (530-561 nm) và đỏ (632-668 nm) từ các chuyển mức đặc trưng của Ho^{3+}. Khi pha tạp 9 %Yb^{3+}, cường độ phát xạ xanh đạt cực đại, độ tinh khiết màu ~96 % và tọa độ CIE gần vùng xanh chuẩn, cho thấy tiềm năng trong chiếu sáng LED. Đồng thời, vật liệu cũng thể hiện khả năng xúc tác quang tốt trong phân hủy methylene blue dưới ánh sáng UV, với hiệu suất gần 90 % sau 180 phút, vượt trội so với mẫu không pha Yb^{3+}. Yb^{3+} đóng vai trò như trung tâm nhận electron, giúp tăng cường tách cặp e^--h^+. Nghiên cứu cho thấy vật liệu BiOBr:Ho^{3+}, Yb^{3+} hứa hẹn cho ứng dụng trong đèn LED và xử lý môi trường.

Từ khóa: BiOBr, đất hiếm, phát quang chuyển đổi ngược, xúc tác quang, methylene blue.

GIỚI THIỆU

Trong các vật liệu bán dẫn, bismuth oxyhalide (BiOX, X = Cl, Br, I) được biết đến với đặc tính quang học ưu việt và tiềm năng ứng dụng trong xúc tác quang, bột màu và vật liệu sắt điện [1]. BiOBr có năng lượng vùng cấm hẹp và khả năng hấp thụ ánh sáng khả kiến mạnh, song hiệu suất xúc tác quang còn bị giới hạn bởi quá trình tái tổ hợp nhanh của cặp electron - lỗ trống. Pha tạp ion đất hiếm, đặc biệt Ho^{3+} và Yb^{3+}, là một hướng cải thiện hiệu quả nhờ cấu hình quỹ đạo 4f trống: Ho^{3+} phát xạ mạnh ở vùng xanh lục và đỏ, trong khi Yb^{3+} có khả năng tăng cường phát xạ thông qua cơ chế truyền năng lượng [2]. Các nghiên cứu trước đây về BiOBr pha tạp đất hiếm chủ yếu tập trung vào các hệ Yb^{3+}/Er^{3+} hoặc Yb^{3+}/Tm^{3+}, hướng tới phát quang chuyển đổi ngược tăng cường hoặc xúc tác quang dưới chiếu sáng khả kiến - hồng ngoại gần (vis-NIR) [7, 8]. Đối với hệ Yb^{3+}/Ho^{3+}, mới chỉ có một số báo cáo đề cập đến phát xạ xanh quanh 550 nm, trong khi hoạt tính xúc tác quang chưa được khảo sát [9]. Nghiên cứu này tiến hành tổng hợp vật liệu BiOBr:5 %Ho^{3+}, x %Yb^{3+} bằng phương pháp thủy nhiệt, khảo sát đặc điểm cấu trúc, tính chất quang học và hoạt tính xúc tác quang trong phân hủy methylene blue, nhằm đánh giá tiềm năng ứng dụng trong thiết bị LED và xử lý ô nhiễm môi trường.

THỰC NGHIỆM

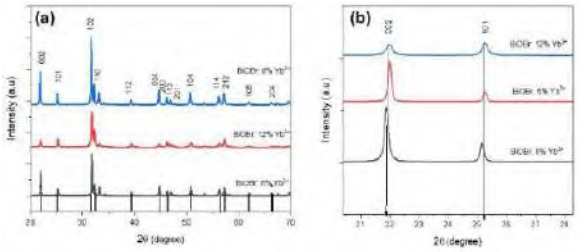
Vật liệu BiOBr:5 %Ho^{3+}, x %Yb^{3+} (x = 3, 6, 9, 12) được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt kết hợp nung. Cụ thể, 25 mL $Bi(NO_3)_3$ 0,2 M được trộn với 25 mL KBr 0,2 M và lượng $Yb(NO_3)_3$, $Ho(NO_3)_3$ 0,1 M theo tỷ lệ xác định, khuấy 1 giờ ở nhiệt độ phòng, sau đó phản ứng thủy nhiệt trong nồi hấp Teflon ở 160 °C trong 6 giờ. Kết tủa được lọc, rửa, sấy ở 60 °C trong 17 giờ, nung ở 400 °C hoặc 500 °C trong 2 giờ, rồi nghiền mịn. Cấu trúc tinh thể được phân tích bằng XRD (Bruker D8-Advance, Cu Kα, λ = 1,5418 Å), hình thái bề mặt bằng SEM (HITACHI S-4800), phổ phản xạ khuếch tán UV-Vis bằng JASCO V-770, và phổ huỳnh quang bằng hệ Nanolog Horiba Jobin Yvon (đèn xenon 450 W, 250-800 nm).

Hoạt tính xúc tác quang được khảo sát qua phản ứng phân hủy methylene blue (MB, 30 ppm, 150 mL) với 2 g/L chất xúc tác dưới chiếu sáng đèn UV-C nhúng trực tiếp trong dung dịch ở nhiệt độ phòng, sau khi cân bằng hấp phụ trong bóng tối 30 phút. Cứ 20 phút lấy 5 mL dung dịch, ly tâm, đo hấp thụ tại 660 nm.

$$\text{Hiệu suất phân hùy (\%)} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\ \%$$

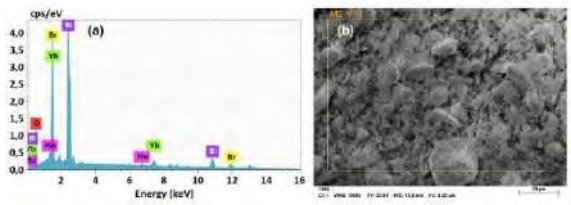
trong đó: C_0 và C_t lần lượt là nồng độ MB ban đầu và tại thời điểm t phút.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN



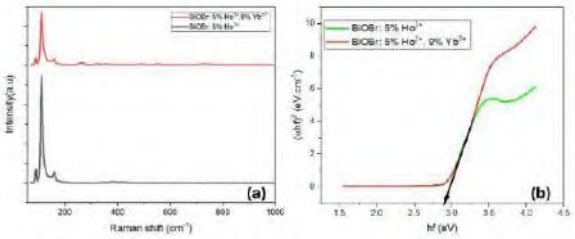
Hình 1: (a) Giản đồ XRD của BiOBr:5 %Ho^{3+}, x% Yb^{3+} (x= 0, 6, 12); (b) vùng 2θ = 20^o-28^o phóng đại

Kết quả giản đồ XRD của các mẫu vật liệu được trình bày trong Hình 1a. Giản đồ XRD cho thấy tất cả các mẫu đều xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng tại các góc 2θ khoảng 21,9°, 25,2°, 31,7°, 32,2°, 39,3°, 44,7°, 46,2°, 46,8°, 47,6°, 50,6°, 56,1°, 57,1°, 61,9°, 66,2° và 67,5°, tương ứng với các mặt phẳng mạng (002), (101), (102), (110), (112), (004), (200), (113), (201), (104), (114), (212), (105) và (204) của của cấu trúc BiOBr, phù hợp với thẻ chuẩn JCPDS số 09-0393 [3]. Các đỉnh nhiễu xạ sắc nét với độ bán rộng nhỏ, chứng tỏ vật liệu có độ kết tinh cao. Để làm rõ hơn ảnh hưởng của việc pha tạp ion Yb^{3+}, giản đồ XRD được phóng đại trong khoảng góc 2θ từ 20° đến 28° (Hình 1b). Kết quả cho thấy, khi pha tạp Yb^{3+}, vị trí các đỉnh nhiễu xạ có xu hướng dịch chuyển về phía góc 2θ lớn hơn. Hiện tượng dịch chuyển này cho thấy sự thay thế ion Bi^{3+} (bán kính 0,103 nm [4]) bằng ion Yb^{3+} có bán kính nhỏ hơn (0,086 nm [4]), dẫn đến sự co ngót mạng tinh thể BiOBr.



Hình 2: (a) Phổ EDX của BiOBr: Ho^{3+}, Yb^{3+}; (b) Ảnh SEM của BiOBr: 5%Ho^{3+}, 6%Yb^{3+}.

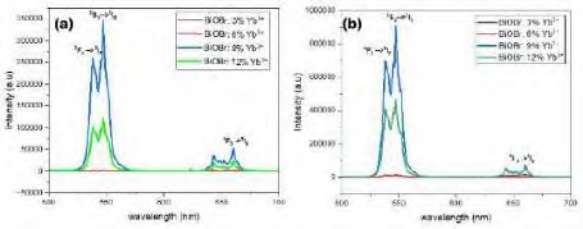
Thành phần nguyên tố trong mẫu được xác định bằng phép phân tích phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX), kết quả được trình bày trong Hình 2a. Phổ EDX xác nhận sự hiện diện đầy đủ của các nguyên tố Bi, O, Br, Yb và Ho trong vật liệu mà không phát hiện tạp chất. Hình thái bề mặt và kích thước hạt của vật liệu đã được xác định trên ảnh SEM (Hình 2b). Ảnh SEM của hệ vật liệu nano BiOBr:5 %Ho^{3+}, 6 %Yb^{3+}. Kết quả Hình 2b cho thấy các hạt vật liệu có khuynh hướng phân bố kết đám với chiều dài trung bình khoảng 40 nm. Để so sánh, trong các nghiên cứu về BiOBr:Yb^{3+}/Er^{3+} [7, 8], kích thước nanosheets thường mỏng hơn (ultrathin ~ vài nm), có thể góp phần tăng diện tích bề mặt và hiệu suất xúc tác.



Hình 3: (a) Phổ Raman của BiOBr:5 %Ho^{3+}, x %Yb^{3+}(x = 0,9); (b) Phổ DRS và đường Tauc

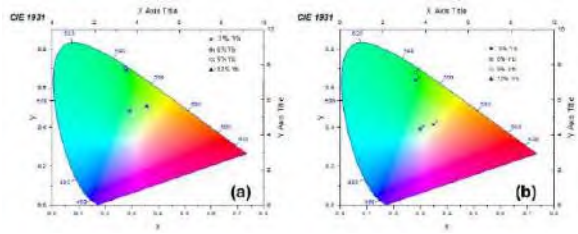
Phổ tán xạ Raman của hệ vật liệu BiOBr:5 %Ho^{3+}, x %Yb^{3+} được ghi nhận trong dải số sóng từ 70 cm^{-1} đến 1000 cm^{-1} (Hình 3a). Các đỉnh Raman đặc trưng được quan sát tại các vị trí 110,5 cm^{-1} (ứng với dao động kéo dãn Bi-Br trong mode A_1g), 161,8 cm^{-1} (dao động kéo dãn Bi-Br trong mode E_g) và dải yếu khoảng 389,9 cm^{-1} (do chuyển động của nguyên tử oxy, ứng với các mode Eg và B_1g). Các đỉnh đặc trưng này hoàn toàn phù hợp với nhóm đối xứng P4/nmm của BiOBr và phổ Raman đã được báo cáo cho BiOBr [6]. XRD đã cho thấy đỉnh dịch về 2θ lớn hơn khi thêm Yb^{3+} và Raman giữ nguyên các mode đặc trưng phù hợp việc Yb^{3+} thay thế Bi^{3+} nhưng không gây biến đổi cấu trúc bậc thấp. Kết quả này cho thấy cấu trúc mạng tinh thể BiOBr được bảo toàn sau quá trình pha tạp. Bên cạnh đó, năng lượng phonon thấp của BiOBr, nhỏ hơn nhiều so với các vật liệu nền thông thường như $NaGdF_4$ (khoảng ~350 cm^{-1}) và Y_2O_3 (khoảng ~600 cm^{-1}), chứng tỏ BiOBr là vật liệu nền lý tưởng để ứng dụng trong các hệ phát xạ chuyển đổi lên (upconversion) hiệu quả cao, tương tự như báo cáo về BiOBr:Yb^{3+}/Tm^{3+} [5]. Phổ phản xạ khuếch tán UV-Vis (DRS) của các mẫu BiOBr:5 %Ho^{3+}, x %Yb^{3+} và năng lượng vùng cấm được xác định bằng phương pháp Tauc được trình bày như trên Hình 3b. Kết quả cho thấy độ rộng dải cấm quang của vật liệu BiOBr:5 %Ho^{3+} không pha tạp và pha tạp 9 %Yb^{3+} đều xấp xỉ 2,89 eV, tương ứng với các nghiên cứu trước đó trên BiOBr [3]. Điều này chứng tỏ việc pha tạp Yb^{3+} không làm thay đổi đáng kể cấu trúc điện tử của BiOBr và cho thấy tính ổn định của mạng tinh thể sau khi pha tạp, tương tự kết quả ở BiOBr:Yb^{3+}/Er^{3+} với oxygen vacancies [7].

Phổ phát xạ huỳnh quang của hệ vật liệu BiOBr:5 %Ho^{3+}, x %Yb^{3+} (x = 3, 6, 9, 12) sau khi ủ ở hai nhiệt độ 400 °C và 500 °C được thể hiện trong Hình 4. Kết quả phổ phát xạ cho thấy các đỉnh huỳnh quang nhọn rõ rệt trong khoảng 530-561 nm và 632-668 nm, tương ứng với các chuyển mức năng lượng $^5F_4/^5S_2 \rightarrow {}^5I_8$ và $^5F_5 \rightarrow {}^5I_8$ của ion Ho^{3+}. Việc pha tạp ion Yb^{3+} vào mạng nền BiOBr:5 %Ho^{3+} không gây ra sự dịch chuyển vị trí các đỉnh phát xạ, tuy nhiên cường độ phát xạ biến đổi rõ rệt theo nồng độ Yb^{3+}, đạt cực đại tại 9 %Yb^{3+} do hiệu quả truyền năng lượng từ Yb^{3+} (làm sensitizer) sang Ho^{3+} (activator). Tất cả các mẫu đều cho hai vùng phát xạ mạnh: vùng phát xạ màu xanh lục (530-561 nm) ứng với chuyển mức $^5F_4/^5S_2 \rightarrow {}^5I_8$ và vùng phát xạ màu đỏ (632-668 nm) ứng với chuyển mức $^5F_5 \rightarrow {}^5I_8$ của ion Ho^{3+}. Đặc biệt, đỉnh phát xạ ở vùng xanh lục có cường độ cao hơn đáng kể so với vùng đỏ, cho thấy cường độ phát xạ màu xanh chiếm ưu thế trong hệ vật liệu nghiên cứu, có thể do cross-relaxation giữa các mức năng lượng của Ho^{3+}. Quá trình truyền năng lượng từ ion Yb^{3+} sang Ho^{3+} được giải thích dựa trên tương tác lưỡng cực-lưỡng cực. Khi bị kích thích, Yb^{3+} ($^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$) truyền năng lượng cộng hưởng cho Ho^{3+}, kích hoạt mức $5I_6$ và tiếp tục qua ETU/ESA đưa điện tử lên $5F_4/5S_2$ (xanh lục) hoặc $5F_5$ (đỏ). Kết quả cho thấy phát xạ xanh chiếm ưu thế, đặc biệt tối ưu tại ~9 %Yb^{3+}, phù hợp với khoảng nồng độ 5-15% đã được báo cáo cho nhiều hệ oxide và oxyhalide. Xu hướng này tương tự với nghiên cứu BiOBr:Yb^{3+}/Ho^{3+} 2D [10] quan sát xanh trội ở 550 nm và tương đồng với các host fluoride như $NaYF_4$ có phonon thấp (~350-400 cm^{-1}), vốn cho truyền năng lượng hiệu quả hơn và hạn chế khử không bức xạ.



Hình 4: Phổ PL của BiOBr:5 %Ho^{3+}, x %Yb^{3+} (x = 3, 6, 9, 12) ủ ở (a) 400 °C, (b) 500 °C

Tỷ lệ cường độ huỳnh quang, $R = \frac{Igreen}{Ired}$, được tính toán từ phổ phát xạ và kết quả cho thấy tại nhiệt độ 400 °C, mẫu BiOBr:5 %Ho^{3+}, 6 %Yb^{3+} đạt tỷ lệ R = 25,15, trong khi tại 500 °C, mẫu BiOBr:5 %Ho^{3+}, 6-9 %Yb^{3+} đều cho tỷ lệ R cao (R = 11,98-12,93). Điều này cho thấy việc pha tạp Yb^{3+} phù hợp có thể điều chỉnh hiệu quả tỷ lệ phát xạ xanh/đỏ, đồng thời phản ánh mức độ bất đối xứng trường tinh thể trong vật liệu. So sánh với BiOBr:Yb^{3+}/Ho^{3+} nanosheets [9], phát xạ xanh tại 550 nm cũng chiếm ưu thế, nhưng nghiên cứu này bổ sung dữ liệu về nồng độ Yb tối ưu (9%) và tỷ lệ R cao hơn, cho thấy cải thiện nhờ annealing. Tọa độ màu CIE của các mẫu vật liệu được tính toán từ phổ phát xạ và thể hiện trong Hình 5. Kết quả cho thấy, các mẫu pha tạp 9 % và 12 %Yb^{3+} có tọa độ màu rơi vào vùng màu xanh lục, cho thấy sự tăng cường phát xạ trong vùng bước sóng ngắn. Ngược lại, khi nồng độ Yb^{3+} là 3 % hoặc 6 %, vật liệu chuyển dần sang màu vàng, có thể do sự thay đổi trong quá trình hấp thụ hoặc hiệu ứng cộng hưởng năng lượng giữa Ho^{3+} và Yb^{3+}.



Hình 5: Tọa độ CIE và độ tinh khiết màu của BiOBr:5 %Ho^{3+}, x %Yb^{3+} tại (a) 400 °C, (b) 500 °C

Độ tinh khiết màu (color purity) của vật liệu được tính toán theo công thức:

$$\text{Color purity} = \frac{\sqrt{(x-x_i)^2+(y-y_i)^2}}{\sqrt{(x_d-x_i)^2+(y_d-y_i)^2}} \times 100\%$$

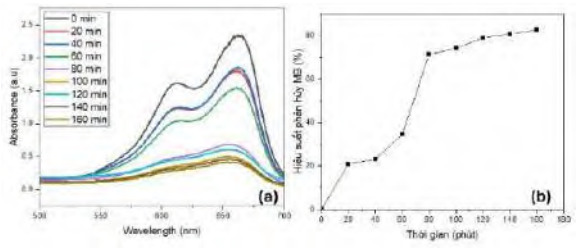
trong đó: (x, y) là tọa độ màu của mẫu, (x_i, y_i) = (0,3333; 0,3333) là tọa độ nguồn sáng trắng, (x_d, y_d) là tọa độ màu của bước sóng chủ yếu. Ngoài ra, nhiệt độ màu tương quan (CCT) của vật liệu được tính bằng phương trình McCammys:

$$\text{CCT} = 5520{,}33 - 6823n + 3525n^2 - 449n^3$$

trong đó: $n = \frac{(x-x_e)}{(y-y_e)}$, trong đó (x, y) là tọa độ màu của mẫu, (x_e, y_e) là tọa độ điểm trung tâm (0,3320; 0,1858).

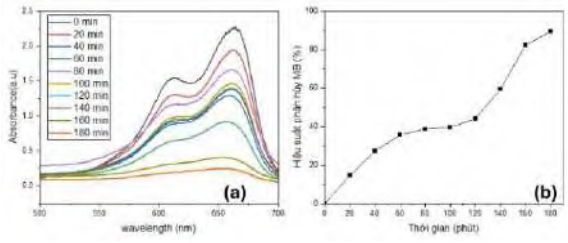
Kết quả cho thấy độ tinh khiết màu tăng theo nồng độ pha tạp Yb^{3+}, đạt cực đại 95,98 % đối với mẫu BiOBr:5 %Ho^{3+}, 9 %Yb^{3+}. Nhiệt độ màu CCT của các mẫu dao động từ khoảng 4.959 K đến 6.276 K, phù hợp với yêu cầu cho các ứng dụng chiếu sáng đặc thù. BiOBr:Ho^{3+},Yb^{3+} (tối ưu ~9 %Yb^{3+}) trong nghiên cứu này cho phát xạ xanh lục mạnh và độ tinh khiết màu cao (~96 %), cao hơn nhiều hệ BiOBr pha tạp khác. Kết quả này tương đồng với với nanosheet BiOBr:Yb^{3+}/Ho^{3+} [10] và cho thấy ưu

thế rõ rệt so với các hệ BiOBr pha Eu^{3+} hay Er^{3+} vốn thiên về phát xạ đỏ [11]. Như vậy, việc pha tạp Yb^{3+} đã giúp điều chỉnh hiệu quả đặc tính quang học của vật liệu, hướng tới ứng dụng làm chất phát xạ xanh lục cho các thiết bị chiếu sáng nông nghiệp hoặc LED phát quang. So với BiOBr:Yb^{3+}/Er^{3+} [8], nơi cường độ UC tăng nhờ codoping, nghiên cứu này đạt độ tinh khiết cao mà không cần ion phụ, nhấn mạnh lợi thế của cặp Ho/Yb.



Hình 6: (a) Phổ UV-Vis của MB khi có xúc tác BiOBr:Ho^{3+}; (b) Hiệu suất phân hủy tương ứng

Phổ hấp thụ UV-Vis của mẫu BiOBr:5 %Ho^{3+} dưới chiếu xạ UV được trình bày trong Hình 6a. Kết quả cho thấy cường độ hấp thụ của MB giảm dần theo thời gian chiếu sáng từ 0-160 phút, phản ánh quá trình phân hủy MB. Hiệu suất phân hủy MB sau 160 phút đạt gần 80 %, như thể hiện trong Hình 6b. Điều này chứng minh hệ vật liệu BiOBr:5 %Ho^{3+} có khả năng phân hủy MB dưới ánh sáng UV, song hiệu suất vẫn còn hạn chế và tốc độ phản ứng chưa cao.



Hình 7: (a) Phổ UV-Vis của MB khi có xúc tác BiOBr:Ho^{3+},Yb^{3+}; (b) Hiệu suất phân hủy tương ứng

Khi đồng pha tạp thêm Yb^{3+} vào vật liệu, hiệu suất xúc tác quang được cải thiện rõ rệt. Phổ UV-Vis và hiệu suất phân hủy của hệ BiOBr:5 %Ho^{3+}, x %Yb^{3+} được thể hiện lần lượt trong Hình 7a và Hình 7b. Kết quả cho thấy, sau 160 phút chiếu sáng, hiệu suất phân hủy MB đã đạt trên 80 % và tiếp tục tăng lên gần 90 % sau 180 phút. Sự cải thiện này có thể giải thích do Yb^{3+} đóng vai trò như một trung tâm tiếp nhận electron, giúp hạn chế sự tái tổ hợp của cặp electron - lỗ trống (e^--h^+), kéo dài thời gian sống của các hạt mang điện tích quang sinh, từ đó nâng cao hiệu suất phản ứng quang xúc tác. Những kết quả thu được cho thấy việc pha tạp ion Yb^{3+} vào hệ BiOBr:Ho^{3+} là một hướng đi hiệu quả nhằm tăng cường hoạt tính xúc tác quang của vật liệu trong quá trình phân hủy chất ô nhiễm hữu cơ. So sánh với các nghiên cứu công bố, hiệu suất 90 % phân hủy MB dưới UV sau 180 phút cao hơn so với BiOBr thuần (~70-80 % trong tài liệu tương tự [3]), nhưng thấp hơn so với BiOBr:Yb^{3+}/Er^{3+} với OV phân hủy RhB ~95 % dưới vis-NIR sau 60-120 phút [7]. Điều này cho thấy tiềm năng mở rộng nghiên cứu sang ánh sáng khả kiến hoặc NIR, nơi UC từ Ho/Yb có thể đóng góp, tương tự các hệ Er/Yb [8].

KẾT LUẬN

Hệ vật liệu nano BiOBr:5 %Ho^{3+}, x %Yb^{3+} đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp thủy nhiệt kết hợp nung ở 400 °C và 500 °C trong 2 giờ. Vật liệu thu được có cấu trúc tinh thể tốt, độ kết tinh cao và thành phần đồng nhất. Các mẫu BiOBr:Ho^{3+}, Yb^{3+} thể hiện phát xạ mạnh trong vùng ánh sáng màu lục và đỏ, trong đó vùng màu lục chiếm ưu thế. Việc pha tạp Yb^{3+} góp phần tăng cường cường độ huỳnh quang mà không làm thay đổi đáng kể cấu trúc mạng tinh thể. Đồng thời, hệ vật liệu BiOBr:Ho^{3+}, Yb^{3+} cho thấy hiệu suất phân hủy methylene blue đạt gần 90 % sau 180 phút chiếu sáng UV, cao hơn so với mẫu không pha tạp. Kết quả này khẳng định tiềm năng ứng dụng của vật liệu trong các thiết bị phát quang và xử lý ô nhiễm bằng xúc tác quang.

Tài liệu tham khảo

1. E. M. Suzuki, J. Forensic Sci., 59, 5, 1205 (2014).
2. Y. Wei, et al., J. Am. Ceram. Soc., 96, 7, 2073 (2013).
3. J.-C. Sin, et al., J. Phys. Chem. Solids, 140, 109382 (2020).
4. J. A. Jiménez, R. Amesimenu, M. Thomas, J. Phys. Chem. B, 128, 12, 2995 (2024).
5. Y. Li, et al., Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc., 150, 135 (2015).
6. D. Zhang, et al., J. Mater. Chem. A, 1, 30, 8622 (2013).
7. Y. Liu, et al., Inorg. Chem. Front., 7, 3, 678 (2020).
8. J. Li, et al., J. Lumin., 258, 119796 (2023).
9. L. Guo, et al., RSC Adv., 6, 35, 28900 (2016).
10. J.-C. Sin, et al., J. Phys. Chem. Solids, 140, 109382 (2020).
11. Y. Liu, et al., Inorg. Chem. Front., 7, 3, 678 (2020).

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO TẤM NANO WO_3 BẰNG PHƯƠNG PHÁP THỦY NHIỆT

Đỗ Thị Vân Anh, Đặng Thị Thanh Lê*, Trần Thị Việt Nga, Nguyễn Đức Hòa

Khoa Vật liệu và Linh kiện Điện tử, Trường Vật liệu (SMSE), Đại học Bách khoa Hà Nội (HUST)
Số 1 Đại Cồ Việt, Bạch Mai, Hà Nội
Viện Đào tạo Quốc tế về Khoa học Vật liệu (ITIMS), Đại học Bách khoa Hà Nội (HUST)
Số 1 Đại Cồ Việt, Bạch Mai, Hà Nội

*Email: thanhle@itims.edu.vn/le.dangthithanh@hust.edu.vn

Tóm tắt:

Trong nghiên cứu này, tấm nano WO_3 được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt thông qua quy trình hai bước bao gồm thủy nhiệt sau đó là xử lý nhiệt. Các đặc điểm về hình thái, cấu trúc đã được phân tích bằng các kỹ thuật như kính hiển vi điện tử quét hiệu ứng trường (FESEM) và nhiễu xạ tia X (XRD). Kết quả cho thấy tấm nano WO_3 đã chế tạo có độ đồng nhất khác biệt lớn. Các tấm nano vừa thủy nhiệt xong có bề rộng khoảng 50-150 nm, dài khoảng 500-1000 nm và có độ dày khoảng 50-70 nm. Sau khi xử lý nhiệt ở 500 ^oC trong 2 giờ, các tấm nano trở thành hạt nano có kích thước trong khoảng 70-150 nm. Sau khi xử lý nhiệt có các khoảng trống giữa các tấm, làm cho chúng xốp hơn, đặc tính này được hy vọng sẽ làm tăng tính chất nhạy khí của vật liệu tấm nano WO_3 nhận được.

Từ khóa: Tấm nano, WO_3, thủy nhiệt.

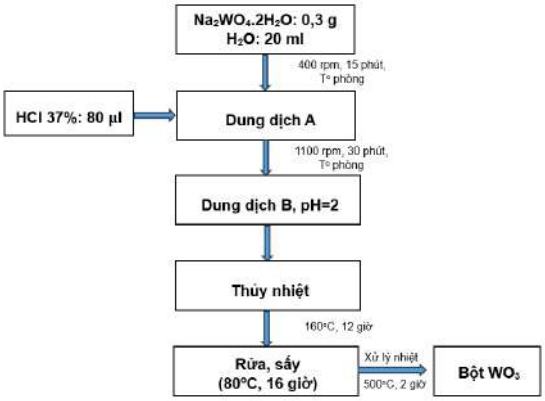
GIỚI THIỆU

Oxit vônfram WO_3 là một trong những oxit kim loại bán dẫn loại n điển hình với bề rộng vùng cấm nằm trong khoảng 2,62-3,25 eV [1]. Vật liệu oxit vônfram sở hữu cấu trúc nano linh hoạt và tính chất quang - điện đa dạng như tính chất điện sắc [2], quang sắc [3], nhạy khí [4], tính chất nhiệt điện [4] và xúc tác [5], mở ra nhiều ứng dụng tiềm năng. Trong lĩnh vực quang xúc tác, vật liệu nano WO_3 cấu trúc hai chiều (two-dimensional - 2D) với cấu trúc mỏng (~4-5 nm) và diện tích bề mặt lớn giúp tăng hiệu suất hấp thụ ánh sáng, đồng thời giảm tái hợp electron - lỗ trống, thúc đẩy quá trình phân hủy chất ô nhiễm hữu cơ như Methylene Blue [6]. Đặc biệt, sự thu hẹp vùng cấm do hiệu ứng lượng tử cho phép WO_3 tham gia vào phản ứng khử CO_2 thành CH_4 [7] hoặc hỗ trợ tách nước trong quang điện hóa [8]. Về lĩnh vực cảm biến, vật liệu WO_3 được ứng dụng chế tạo các loại cảm biến khí với độ đáp ứng cao nhờ khả năng hấp phụ mạnh trên bề mặt giúp phát hiện và đo nồng độ các loại khí độc như NO_2, NH_3, H_2, các hợp chất hữu cơ bay hơi như acetone, ethanol,… [9]. Trong vật liệu điện sắc, vật liệu WO_3 có khả năng hấp phụ/nhả Li^+ linh hoạt hỗ trợ chuyển đổi màu sắc linh hoạt và ổn định, ứng dụng cho cửa sổ thông minh giúp tiết kiệm năng lượng [10]. Trong lĩnh vực lưu trữ năng lượng, vật liệu WO_3 được ứng dụng trong siêu tụ điện và pin ion-Lithium nhờ diện tích bề mặt lớn và khả năng lưu trữ ion hiệu quả [11]. Việc kiểm soát kích thước và hình thái ảnh hưởng đáng kể đến tính chất của vật liệu. So với WO_3 dạng khối, cấu trúc tấm nano cung cấp mật độ vị trí hoạt hóa bề mặt cao hơn, rất có lợi cho các quá trình nhạy với bề mặt như cảm biến hoặc xúc tác. Bên cạnh đó, hình thái hai chiều còn góp phần cải thiện động học phản ứng trong các hệ mà sự khuếch tán ion là yếu tố giới hạn, chẳng hạn như trong thiết bị điện sắc hoặc các vật liệu lưu trữ ion. Việc chế tạo các cấu trúc nano nói chung và vật liệu WO_3 nói riêng được thực hiện chủ yếu với hai phương pháp là phương pháp tiếp cận từ trên xuống (Top-Down) và phương pháp tiếp cận từ dưới lên (Bottom-Up). Nguyên lý của phương pháp tiếp cận từ trên xuống (Top-Down) là sử dụng các kỹ thuật như nghiền và biến dạng để giảm kích thước của vật liệu khối có cấu trúc hạt lớn thành hạt có kích thước nano. Cách tiếp cận này bao gồm các phương pháp như: nghiền cơ học hoặc phân tán chất lỏng, lắng đọng chân không vật lý (PVD), lắng đọng chân không hóa học (CVD) và phương pháp laser bóc lớp. Nguyên lý của phương pháp tiếp cận từ dưới lên (Bottom-Up) là hình thành các vật liệu nano từ các đơn vị cơ bản như nguyên tử hoặc ion. Nhờ hoạt tính linh hoạt cao, phương pháp này đã và đang phát triển mạnh mẽ. Hiện nay, phần lớn vật liệu nano mà chúng ta đang sử dụng được chế tạo theo hướng tiếp cận này. Cách tiếp cận này bao gồm các phương pháp tổng hợp như: bốc bay nhiệt, thủy nhiệt, sol-gel, ngưng tụ plasma hóa học và phương pháp mixen. Đã có nhiều nghiên cứu chế tạo tấm nano WO_3 theo các cách tiếp cận và các phương pháp khác nhau như PVD - Lắng đọng pha

hơi vật lý, CVD - Lắng đọng pha hơi hóa học, Sol-gel hay thủy nhiệt [12]. Phương pháp CVD hay PVD có thể tạo ra màng mỏng WO_3 định hướng cao nhưng đòi hỏi thiết bị chuyên dụng, chi phí cao và quy trình phức tạp, không phù hợp với điều kiện phòng thí nghiệm tại Việt Nam, phương pháp Sol-gel cho phép chế tạo vật liệu với cấu trúc rỗng với mật độ khác nhau, tuy nhiên một số tiền chất dễ bay hơi dẫn đến bề mặt màng WO_3 thu được không hiển thị đặc điểm hình thái rõ ràng. Phương pháp thủy nhiệt nổi bật hơn cả nhờ khả năng điều khiển hình thái, kích thước của tấm nano WO_3 thu được bằng việc thay đổi nồng độ tiền chất, thể tích dung dịch, pH, nhiệt độ và thời gian thủy nhiệt cùng với trang thiết bị đơn giản, chi phí hợp lý. Do đó, trong nghiên cứu này, phương pháp thủy nhiệt được sử dụng cho việc tổng hợp tấm nano WO_3. Từ đó khảo sát đặc trưng hình thái và cấu trúc tinh thể của tấm nano WO_3 thu được.

THỰC NGHIỆM

Các tiền chất được sử dụng trong nghiên cứu này bao gồm: Sodium tungstate dihydrate ($Na_2WO_4.2H_2O$), axit Clohidric (HCl 37 %) và Nước khử ion (DI).



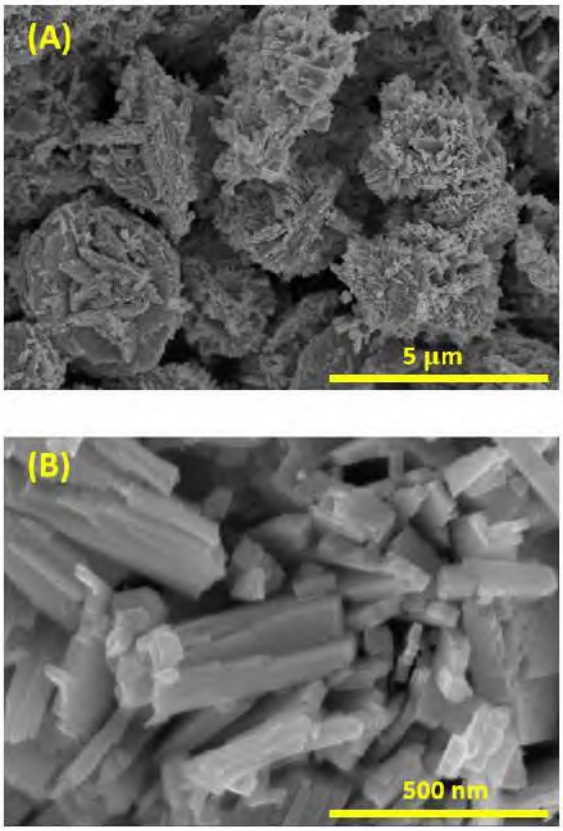
Hình 1: Quy trình chế tạo tấm nano WO_3 bằng phương pháp thủy nhiệt

Dung dịch tiền chất được chuẩn bị bằng cách hòa tan 0,3 g sodium tungstate dihydrate ($Na_2WO_4.2H_2O$) trong 20 mL nước khử ion tại nhiệt độ phòng, thu được dung dịch A. Sau khoảng 15 phút một lượng thích hợp dung dịch axit clohidric (HCl 37 %) được thêm vào cho đến khi pH = 2, tiếp tục khuấy mạnh dung dịch trong 30 phút, thu được dung dịch B. Dung dịch B được cho vào bình teflon và bình thép sau đó thủy nhiệt ở nhiệt độ 160 ^oC trong 12 giờ. Cuối cùng, lọc rửa mẫu thu được nằm loại bỏ tạp chất và sấy khô mẫu ở nhiệt độ 80 ^oC trong 16 giờ sau đó xử lý nhiệt ở 500 ^oC trong 2 giờ. Toàn bộ quy trình tổng hợp được minh họa trong Hình 1.

Đặc điểm hình thái và cấu trúc của tấm nano WO_3 được kiểm tra bằng kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FESEM) và phổ nhiễu xạ tia X (XRD).

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Đặc điểm hình thái

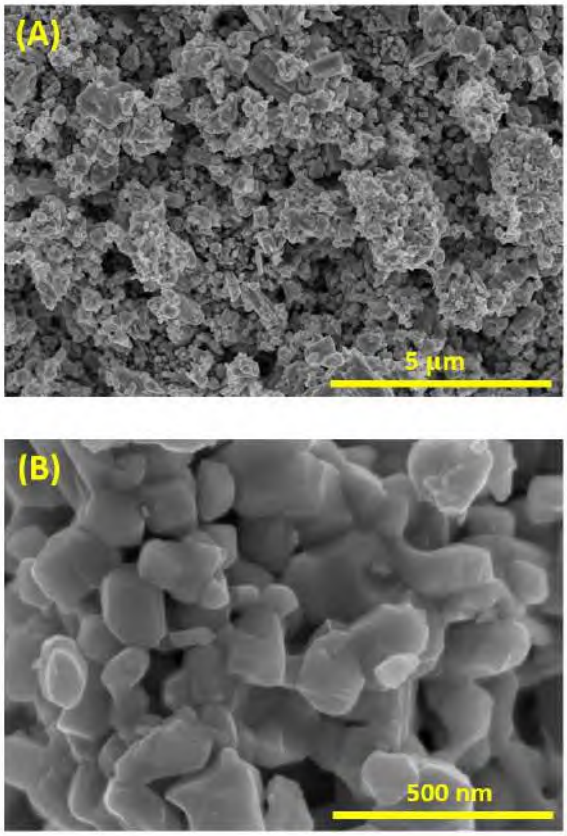


Hình 2: Ảnh FESEM của mẫu WO_3 trước khi xử lý nhiệt (A) độ phóng đại x10.000 lần, (B) độ phóng đại x100.000 lần

Kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FESEM) Hitachi S-4800 điện thế 5 kV được sử dụng để kiểm tra hình thái và kích thước của tấm nano.

Như minh họa trong Hình 2, cho thấy vật liệu WO_3 thu được sau quá trình thủy nhiệt có hình thái đặc trưng ở dạng tấm. Ở độ phóng đại x10.000, các tấm có xu hướng kết tụ thành các khối cầu có đường kính khoảng 3-5 µm. Khi quan sát ở độ phóng đại cao hơn (x100.000), cấu trúc tấm được quan sát rõ ràng hơn, các tấm có bề rộng khoảng 50-150 nm, dài khoảng 500-1000 nm và có độ dày khoảng 50-

70 nm. Sau khi xử lý nhiệt ở 500 ^{o}C trong 2 giờ, các tấm nano trở thành các hạt có kích thước trong khoảng 70-150 nm. Sau khi xử lý nhiệt có các khoảng trống giữa các tấm, làm cho chúng xốp hơn, thể hiện trong Hình 3.

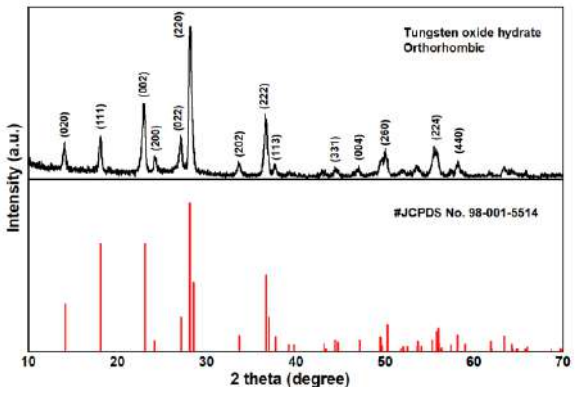


Hình 3: Ảnh FESEM của tấm nano WO_3 sau khi xử lý nhiệt (A) độ phóng đại x10.000 lần, (B) độ phóng đại x100.000 lần

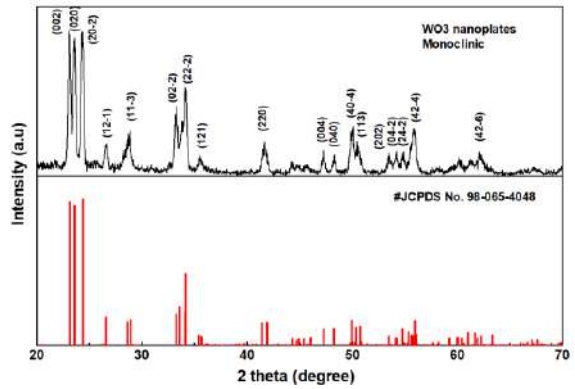
Đặc điểm cấu trúc

Đặc điểm cấu trúc của mẫu WO_3 được nghiên cứu bằng phổ nhiễu xạ tia X (XRD). Phép nhiễu xạ tia X (XRD) được thực hiện bằng máy nhiễu xạ X'Pert Pro MPD Instrument, sử dụng bức xạ CuKα (λ = 1,5406 Å).

Hình 4 là kết quả phổ nhiễu xạ tia X (XRD) của mẫu WO_3 trước khi xử lý nhiệt cho thấy tất cả các đỉnh nhiễu xạ của mẫu hoàn toàn phù hợp với thư viện phổ JCPDS với thẻ chuẩn 98-001-5514 của $WO_3.0{,}33H_2O$ ứng với cấu trúc trực thoi (Orthorhombic). Đồng thời, có thể thấy các đỉnh nhiễu xạ chính xuất hiện ở 10^{o}-70^{o} rất sắc nét, cho độ kết tinh cao và không xuất hiện đỉnh của tạp chất. Hình 5 cho thấy phổ XRD của vật liệu thu được sau quá trình xử lý nhiệt ở nhiệt độ 500 ^{o}C trong 2 giờ, góc 2θ nằm trong khoảng từ 20^{o}-70^{o}. Phổ XRD của mẫu cho các đỉnh nhiễu xạ chính 2θ ở 23,1^{o}; 23,6^{o}; 24,3^{o}; 26,6^{o}; 28,8^{o}; 33,3^{o}; 34,1^{o}; 35,5^{o}; 41,6^{o}; 44,2^{o}; 47,2^{o}; 48,3^{o}; 50,1^{o}; 50,5^{o}; 53,5^{o}; 54,9^{o}; 55,9^{o} và 60,3^{o} phù hợp tốt với các mặt phẳng tinh thể với thư viện phổ chuẩn JCPDS ứng với thẻ 98-065-4048 của WO_3 cấu trúc đơn tà (Monoclinic). Cả hai phổ nhiễu xạ không xuất hiện đỉnh tạp chất chứng tỏ vật liệu thu được là tinh khiết.



Hình 4: Phổ XRD của mẫu tấm nano WO_3 trước khi xử lý nhiệt



Hình 5: Phổ XRD của mẫu tấm nano WO3 sau khi xử lý nhiệt

KẾT LUẬN

Trong nghiên cứu này, các tấm nano WO_3 được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt đơn giản và xử lý nhiệt ở 500 ^{o}C trong không khí. Các tấm nano thu được có độ đồng nhất khác biệt lớn. Các tấm nano sau khi thủy nhiệt xong có bề rộng từ 50-150 nm, dài khoảng 500-1000 nm và dày khoảng 50-70 nm. Sau khi xử lý nhiệt ở 500 ^{o}C trong 2 giờ các tấm có cấu trúc xốp giúp tăng đáng kể diện tích tiếp xúc, cải thiện khả năng hấp phụ và tương tác, phù hợp nghiên cứu phát triển vật liệu trong ứng

dụng cảm biến khí, xúc tác hay lưu trữ năng lượng. Nhìn chung, các kết quả đã chứng minh được chế tạo thành công tấm nano WO_3 bằng phương pháp thủy nhiệt.

Lời cảm ơn: Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển khoa học và công nghệ Quốc gia (NAFOSTED) trong đề tài mã số 103.02-2021.36.

Tài liệu tham khảo

1. H. Zheng, J.Z. Ou, M.S. Strano, R.B. Kaner, A. Mitchell, and K. Kalantar-Zadeh, Adv. Funct. Mater., 21, 12, 2175 (2011).
2. H.M.A. Soliman, A.B. Kashyout, M.S. El Nouby, and A.M. Abosehly, J. Mater. Sci.: Mater. Electron., 21, 12, 1313 (2010).
3. O. Nimittrakoolchai and S. Supothina, Mater. Chem. Phys., 112, 1, 270 (2008).
4. X. Dong, Y. Gan, Y. Wang, S. Peng, and L. Dong, J. Alloys Compd., 581, 52 (2013).
5. J.-S. Jeng, J. Alloys Compd., 548, 27 (2013).
6. M. Parthibavarman, M. Karthik, and S. Prabhakaran, Vacuum, 155, 224 (2018).
7. X. Chen, Y. Zhou, Q. Liu, Z. Li, J. Liu, and Z. Zou, ACS Appl. Mater. Interfaces, 4, 7, 3372 (2012).
8. Y. Liu et al., Adv. Energy Mater., 6, 23, 1600437 (2016).
9. C. Zhou, M. Wang, and F. Yang, Ceram. Int., 50, 19, 35869 (2024).
10. B.P. Jelle, A. Hynd, A. Gustavsen, D. Arasteh, H. Goudey, and R. Hart, Sol. Energy Mat. Sol. Cell., 96, 1 (2012).
11. T.G. Novak, J. Kim, P.A. DeSario, and S. Jeon, Nanoscale Adv., 3, 18, 5166 (2021).
12. E. Boateng, S.S. Thind, S. Chen, and A. Chen, Electrochem. Sci. Adv., 2, 5, 1 (2022).

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO TẤM NANO In_2O_3 BẰNG PHƯƠNG PHÁP THỦY NHIỆT

Hà Quang Huy, Đặng Thị Thanh Lê*, Nguyễn Văn Duy, Nguyễn Đức Hòa

Khoa Vật liệu và Linh kiện Điện tử, Trường Vật liệu (SMSE), Đại học Bách khoa Hà Nội (HUST),
Số 1, Đại Cồ Việt, Bạch Mai, Hà Nội
Viện Đào tạo Quốc tế về Khoa học Vật liệu (ITIMS), Đại học Bách khoa Hà Nội (HUST),
Số 1, Đại Cồ Việt, Bạch Mai, Hà Nội

*Email: thanhle@itims.edu.vn/le.dangthithanh@hust.edu.vn

Tóm tắt:

Trong nghiên cứu này, tấm nano In_2O_3 được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt thông qua quy trình hai bước bao gồm thủy nhiệt sau đó là xử lý nhiệt. Các đặc điểm về hình thái, cấu trúc đã được phân tích bằng các kỹ thuật như kính hiển vi điện tử quét hiệu ứng trường (FESEM) và nhiễu xạ tia X (XRD). Kết quả cho thấy tấm nano In_2O_3 đã chế tạo có độ đồng nhất cao. Các tấm nano sau quá trình thủy nhiệt xong có bề rộng khoảng 200-500 nm, dài khoảng 500 nm đến 1 µm và có độ dày khoảng 10-20 nm. Sau khi xử lý nhiệt ở 500 ^oC trong 2 giờ, các tấm nano xuất hiện lỗ rỗng. Sau khi xử lý nhiệt xuất hiện các khoảng trống giữa các tấm, làm cho cấu trúc xốp hơn, đặc tính này được hy vọng sẽ mở ra các hướng nghiên cứu mới của vật liệu tấm nano In_2O_3 nhận được.

Từ khóa: Tấm nano, In_2O_3, thủy nhiệt.

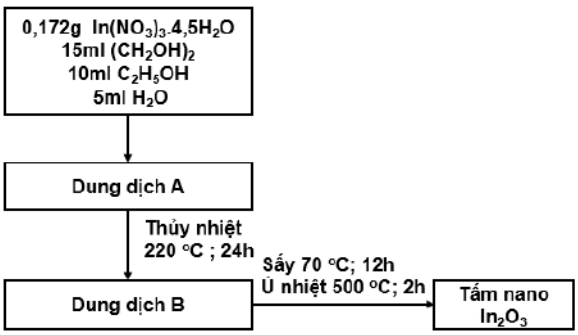
GIỚI THIỆU

Hiện nay, các oxit kim loại bán dẫn (MOS) ngày càng được nghiên cứu chuyên sâu và sử dụng nhiều trong các lĩnh vực như: cảm biến khí, pin mặt trời, siêu tụ điện, quang điện tử [1]. Các chất bán dẫn oxit kim loại được chia làm hai loại là bán dẫn loại n (hạt tải dẫn điện là điện tử) và bán dẫn loại p (hạt tải dẫn điện là lỗ trống). Các oxit bán dẫn loại n phổ biến như là In_2O_3, V_2O_5, WO_3, ZnO,... còn các oxit bán dẫn loại p đặc trưng như là CuO, NiO, Co_3O_4,... Trong đó phải kể đến In_2O_3 với nhiều hình thái và cấu trúc khác nhau, độ ổn định nhiệt tốt, tính chất điện, quang và các tính chất vật lý, hóa học tuyệt vời thì đã thu hút các nhà nghiên cứu trong việc nghiên cứu chuyên sâu oxit kim loại In_2O_3 [2]. Trong những thập kỷ qua thì việc nghiên cứu và chế tạo các hình thái khác nhau của oxit kim loại bán dẫn In_2O_3 cho ra nhiều kết quả. Vật liệu nano In_2O_3 được nghiên cứu với các hình thái đa dạng như tấm nano [3], dây nano [4], thanh nano [5]. Trong đó nổi bật có hình thái tấm nano bởi có diện tích bề mặt lớn, sau xử lý nhiệt thì tồn tại các khoảng trống giữa các tấm, có cấu trúc xốp. Đây là một tính chất quan trọng, được ứng dụng nhiều trong các lĩnh vực khoa học. Nhiều nghiên cứu trên thế giới đã tập trung chế tạo các hình thái của vật liệu nano In_2O_3 bằng các phương pháp chế tạo khác nhau như là thủy nhiệt [6], sol-gel [7], electrospinning [8], lắng đọng pha hơi hóa học [9],... Các phương pháp thì đều có các ưu, nhược điểm khác nhau. Phương pháp lắng đọng pha hơi hóa học có thể cho ra nhiều hình thái khác nhau thông qua việc thay đổi nhiệt độ, áp suất,... nhưng có nhược điểm là nhiệt độ lắng đọng cao, thời gian chế tạo lâu, chi phí vận hành tốn kém. Trong khi đó, phương pháp electrospinning thì tiết kiệm chi phí, đơn giản nhưng khó ra hình thái như mong muốn. Một trong những phương pháp phổ biến để chế tạo tấm nano là phương pháp thủy nhiệt. Lý do là vì có thể kiểm soát, thay đổi được các điều kiện về nhiệt độ, thời gian thủy nhiệt, nồng độ các chất. Phương pháp này có nhiều ưu điểm nổi bật như là chi phí thấp, quy trình thực nghiệm đơn giản, sản phẩm thu được không lẫn tạp chất, đạt độ tinh khiết cao và hình thái có kích thước đồng đều. Do vậy, trong nghiên cứu này lựa chọn phương pháp thủy nhiệt cho việc tổng hợp tấm nano In_2O_3. Vào năm 2014, Liping Gao cùng các cộng sự đã thành công chế tạo các tấm nano In_2O_3 có độ dày nhỏ hơn 50 nm bằng phương pháp thủy nhiệt [10]. Năm 2020, Wei Yang cùng các cộng sự đã nghiên cứu, chế tạo các tấm nano In_2O_3 xếp chồng lên nhau tạo thành cấu trúc 3D bằng phương pháp thủy nhiệt, điểm nổi bật của hình thái này là giữa các tấm đều tồn tại khoảng không gian trống mà không kết dính vào nhau. Kết quả cho thấy kích thước các tấm khoảng 2 µm và độ dày khoảng 30-40 nm [3].

THỰC NGHIỆM

Các tiền chất được sử dụng trong nghiên cứu này bao gồm: indium (III) nitrate ($In(NO_3)_3.4,5H_2O$); ethylene glycol ($(CH_2OH)_2$); ethanol (C_2H_5OH);

deionized water (H_2O). Dung dịch tiền chất được chuẩn bị bằng cách hòa tan 0,172 g indium (III) nitrate ($In(NO_3)_3.4,5H_2O$) cùng với 15 mL ethylene glycol ($(CH_2OH)_2$), 10 mL ethanol (C_2H_5OH) và 5 mL nước khử ion. Khuấy dung dịch trên trong 30 phút tại nhiệt độ phòng thu được dung dịch A. Cho dung dịch A vào bình Teflon, tiến hành thủy nhiệt trong thời gian là 24 giờ ở nhiệt độ 220 ^oC. Sau quá trình thủy nhiệt, thu được dung dịch B, tiến hành lọc, rửa 3 lần với ethanol và 3 lần với nước khử ion. Sau đó, sấy khô vật liệu thu được tại 70 ^oC trong 12 giờ rồi tiếp tục đem mẫu đi ủ nhiệt trong không khí trong thời gian 2 giờ ở 500 ^oC, tốc độ gia nhiệt 100 ^oC/giờ, sau đó để nguội tự nhiên về nhiệt độ phòng. Kết quả thu được sau quá trình thực nghiệm là bột In_2O_3. Toàn bộ quy trình được minh họa trong Hình 1.



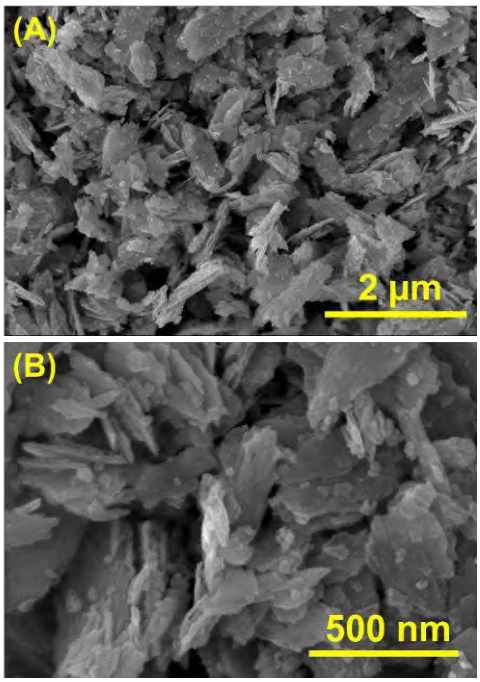
Hình 1: Quy trình chế tạo tấm nano In_2O_3

Mẫu vật liệu In_2O_3 đã chế tạo được kiểm tra hình thái bằng cách sử dụng kính hiển vi điện tử quét hiệu ứng trường (FESEM) Hitachi S-4800 điện thế 5 kV. Các đặc điểm về cấu trúc tinh thể, thành phần pha của mẫu được đo bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD), sử dụng bức xạ Cu(K_α) có bước sóng λ = 0,15406 nm, góc đo 2θ từ 20^o-80^o.

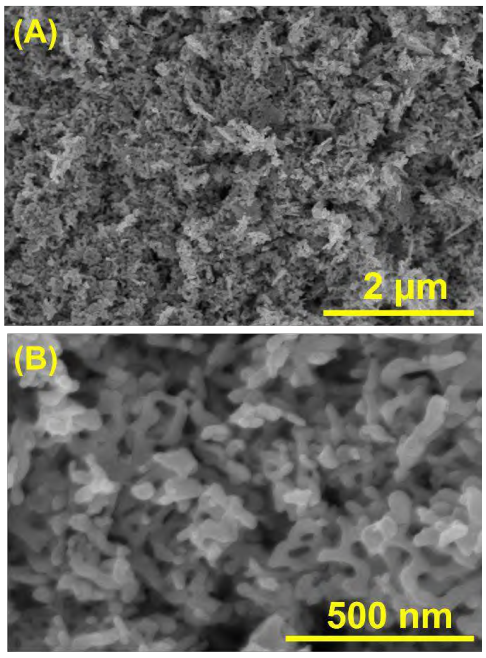
KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Cấu trúc và hình thái

Các đặc điểm hình thái của mẫu vật liệu In_2O_3 được nghiên cứu bằng kính hiển vi điện tử quét hiệu ứng trường (FESEM). Kết quả hình thái vật liệu trước khi xử lý nhiệt được minh họa trong Hình 2. Kết quả cho thấy đã chế tạo thành công tấm nano In_2O_3. Kích thước tấm dài, độ dày mỏng, đồng đều, không kết dính vào nhau. Các tấm có chiều dài khoảng từ 500 nm - 1 µm, có bề rộng khoảng 200-500 nm và có độ dày khoảng 10-20 nm.

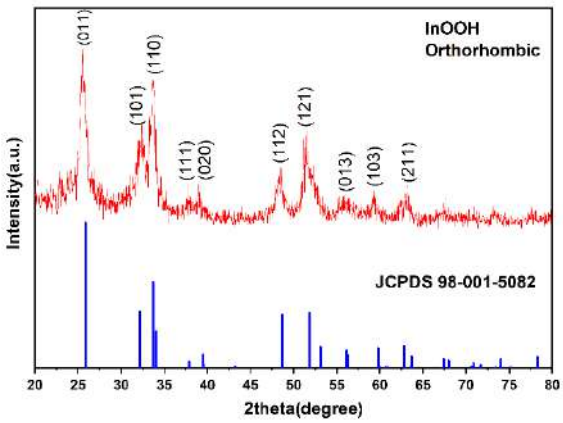


Hình 2: Ảnh FESEM tấm nano InOOH trước khi xử lý nhiệt (A) độ phóng đại thấp, (B) độ phóng đại cao

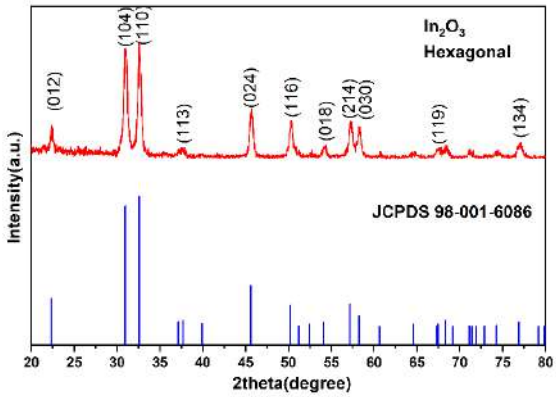


Hình 3: Ảnh FESEM tấm nano In_2O_3 sau khi xử lý nhiệt (A) độ phóng đại thấp, (B) độ phóng đại cao

Hình thái vật liệu sau khi xử lý nhiệt ở 500 ^oC trong 2 giờ được minh họa trong Hình 3. Kết quả cho thấy các tấm xuất hiện lỗ rỗng với kích thước ước tính trong khoảng 500-3500 nm^2 và tồn tại các khoảng trống giữa các tấm, làm cho chúng trở nên xốp hơn từ đó làm tăng được diện tích bề mặt tiếp xúc.



Hình 4: Phổ XRD của mẫu trước khi xử lý nhiệt



Hình 5: Phổ XRD của mẫu sau khi xử lý nhiệt

Cấu trúc tinh thể của tấm nano In_2O_3 trước và sau khi xử lý nhiệt được phân tích bằng phổ nhiễu xạ tia X (XRD). Phổ XRD của mẫu In_2O_3 trước khi xử lý nhiệt được thể hiện ở Hình 4 cho thấy mẫu thể hiện đặc trưng của tiền chất InOOH sau khi thủy nhiệt. Phổ XRD của mẫu InOOH cho các đỉnh nhiễu xạ chính 2θ là 25,84º; 32,20º; 33,70º; 37,90º; 39,49º; 48,67º; 51,84º; 56,15º; 59,80º; 62,86º phù hợp với các mặt tinh thể tương ứng là (011), (101), (110), (111), (020), (112), (121), (013), (103), (211). So sánh với thẻ chuẩn JCPDS 98-001-5082 của InOOH pha trực thoi (orthorhombic) cho thấy các đỉnh hoàn toàn trùng khớp. Không thấy các đỉnh nhiễu xạ khác, như vậy kết luận đã tổng hợp được tiền chất InOOH là tinh khiết. Với hằng số mạng của vật liệu tương ứng là $\alpha = \beta = \gamma = 90^o$, a = 3,27 Å; b = 4,56 Å; c = 5,26 Å.

Phổ XRD của mẫu In_2O_3 sau khi xử lý nhiệt được thể hiện ở Hình 5. Phổ XRD của mẫu In_2O_3 cho các đỉnh nhiễu xạ chính 2θ là 22,34º; 30,99º; 32,61º; 37,66º; 45,60º; 50,25º; 54,07º; 57,18º; 58,19º; 67,30º; 76,90º phù hợp với các mặt tinh thể tương ứng là (012), (104), (110), (113), (024), (116), (018), (214), (030), (119), (134). So sánh với thẻ chuẩn JCPDS 98-001-6086 của In_2O_3 pha lục giác (hexagonal) cho thấy các đỉnh hoàn toàn trùng khớp. Không thấy các đỉnh nhiễu xạ khác, như vậy kết luận rằng vật liệu In_2O_3 tạo thành là tinh khiết. Với hằng số mạng của vật liệu tương ứng là $\alpha = \beta = 90^o$, $\gamma = 120^o$, a = 5,487Å; b = 5,487Å; c = 14,51Å.

KẾT LUẬN

Trong nghiên cứu này, các tấm nano In_2O_3 đã được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt đơn giản, không sử dụng chất hoạt động bề mặt ở điều kiện thủy nhiệt 220 ^oC, 24 giờ và được xử lý nhiệt ở 500 ^oC trong 2 giờ ở không khí. Các tấm thu được có kích thước đồng đều, cấu trúc xốp. Như vậy, các kết quả nêu trên đã chứng minh các tấm nano In_2O_3 được chế tạo thành công, có tiềm năng để ứng dụng trong các lĩnh vực khoa học như cảm biến, pin mặt trời, quang xúc tác.

Lời cảm ơn: Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển khoa học và công nghệ Quốc gia (NAFOSTED) trong đề tài mã số 103.02-2021.36.

Tài liệu tham khảo

1. H. He, Solution Processed Metal Oxide Thin Films for Electronic Applications, Elsevier, Amsterdam (2020).
2. T. Wagner, C.-D. Kohl, T. Sauerwald, C. M. González, U. Weimar, M. Tiemann, Sens. Actuators B Chem., 187, 488 (2013).
3. W. Yang, J. Wang, X. Yu, J. Tang, J. Chen, Appl. Surf. Sci., 539, 148217 (2021).
4. E. Li, X. Wang, J. Deng, J. Liu, Z. Zhang, Cryst. Growth Des., 9, 5, 2146 (2009).
5. Q. Li, Y. Li, H. Wu, W. Wang, J. Yang, J. Alloys Compd., 902, 163632 (2022).
6. Z. Yang, Y. Wang, H. Zhang, X. Liu, Sens. Actuators B Chem., 405, 135386 (2024).
7. S. B. Patil, A. V. Humbe, R. S. Devan, P. S. Patil, Mater. Lett., 382, 137882 (2025).
8. Y. Che, Y. Zhao, X. Zhou, J. Wang, L. Li, Colloid Interface Sci. Commun., 45, 100508 (2021).
9. A. Vomiero, C. Baratto, E. Comini, G. Faglia, M. Ferroni, G. Sberveglieri, J. Zhan, Appl. Surf. Sci., 323, 59 (2014).
10. L. Gao, Y. Zhao, H. Zhang, C. Wang, X. Zhang, Sens. Actuators B Chem., 208, 436 (2015).

ẢNH HƯỞNG CỦA CHẤT TẠO PHỨC LÊN CÁC TÍNH CHẤT CỦA CHẤM CARBON

Phan Thị Thanh Huyền[1], Kiều Thu Huyền[2], Nguyễn Minh Hoàng[3,4], Đào Quang Duy[4], Lê Thu Phương[4], Tô Thị Kim Tuyền[4], Đào Ngọc Hoàn[4], Lê Tuấn Tú[4,*]

[1]Khoa Điện tử - Vi mạch, Học viện Kỹ thuật mật mã, Số 141 Chiến Thắng, Thanh Liệt, Hà Nội
[2]Khoa Công nghệ thông tin, Học viện Kỹ thuật mật mã, Số 141 Chiến Thắng, Thanh Liệt, Hà Nội
[3]Khoa Vật lý - Lý sinh, Học viện Quân y, Số 160 Phùng Hưng, Hà Đông, Hà Nội
[4]Khoa Vật lý, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội, Số 334 Nguyễn Trãi, Thanh Xuân, Hà Nội

*Email: letuantu@hus.edu.vn

Tóm tắt:

Các chấm nano carbon (CDs) được chế tạo bằng phương pháp thủy nhiệt. Ảnh hưởng của chất tạo phức EDTA ($C_{10}H_{16}N_2O_8$) khi pha tạp trong quá trình chế tạo lên cấu trúc và tính chất của CDs đã được nghiên cứu. Kết quả cho thấy, CDs có kích thước từ 3,5-7,5 nm với đường kính trung bình là 5,8 nm. Các nhóm chức C-OH, C=O, -OH, -NH_2 xuất hiện trên mặt của CDs, số lượng nhóm chức cũng tăng lên sau khi pha tạp EDTA. Điều này giúp làm tăng tính ứng dụng của CDs. Các tính chất của chấm nano carbon sau khi pha tạp đã thay đổi mạnh, thể hiện rõ qua kết quả đo phổ UV-Vis và phổ phát xạ huỳnh quang (PL).

Từ khóa: Chấm nano carbon, thủy nhiệt, EDTA, huỳnh quang.

GIỚI THIỆU

Chấm nano carbon (CDs) là một trong những vật liệu đang phát triển trong những năm gần đây với các đặc tính quang học độc đáo, khả năng tương thích sinh học tốt, khả năng hòa tan trong nước lớn và bề mặt đa chức năng [1, 2].

Một trong những tính chất đặc trưng của CDs là tính quang phát quang phụ thuộc bước sóng kích thích. Khi kích thích các điện tử ở trong vùng hóa trị bằng các bước sóng thích hợp, các điện tử này sẽ nhảy lên các mức năng lượng cao hơn ở vùng dẫn. Đối với chấm carbon, phổ hấp thụ cung cấp các thông tin về các liên kết có trong CDs. CDs thường hấp thụ mạnh trong vùng cực tím (230-270 nm) do sự chuyển đổi từ π sang π^* của các mạng liên kết sp^2 trong lõi CDs, trong khi đó cường độ hấp thụ thấp hơn ở vùng khả kiến và vùng gần hồng ngoại do sự chuyển đổi n sang π^* của liên kết C=O [3, 4]. Hình dạng đường cong và cường độ có thể thay đổi bằng cách pha tạp các nguyên tử khác nhau cũng như sửa đổi bề mặt [5].

Phổ phát xạ (PL) của CDs kéo dài từ vùng cực tím đến vùng ánh sáng nhìn thấy hoặc vùng hồng ngoại với sự xuất hiện của một hoặc nhiều đỉnh phát xạ. Khi kích thích sự phát quang của CDs bằng nhiều bước sóng khác nhau, các đỉnh phát xạ có thể thay đổi vị trí theo sự thay đổi của bước sóng kích.

Nhiều cơ chế đã được đưa ra để giải thích nguồn gốc huỳnh quang trên CDs. Huỳnh quang của CDs có thể được giải thích dựa trên hiệu ứng giam giữ lượng tử. Khi kích thước hạt giảm xuống dưới bán kính Bohr của exciton, các điện tử và lỗ trống bị giới hạn trong một không gian hẹp, dẫn đến sự xuất hiện của các mức năng lượng rời rạc thay vì dải năng lượng liên tục. Sự phân tách mức năng lượng này khiến cho quá trình hấp thụ và phát xạ photon trở nên đặc trưng và phụ thuộc mạnh vào kích thước hạt [6-8]. Nguyên nhân thứ hai của huỳnh quang liên quan đến các khuyết tật bề mặt, hiệu ứng kích thước lượng tử, trạng thái lõi cacbon, hiệu ứng thụ động hóa bề mặt và các bẫy phát xạ khác nhau trên bề mặt của CDs [4, 9, 10].

Việc tổng hợp CDs liên quan đến quá trình carbon hóa nguồn carbon. Khả năng phát quang của CDs đã được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực, đặc biệt trong các ứng dụng quang học như cảm biến, chế tạo LED, và chụp ảnh sinh học. CDs có tiềm năng thay thế các chấm lượng tử truyền thống làm từ kim loại nặng (Pb, Cd, Zn), vốn gây ô nhiễm môi trường. Tuy nhiên, phần lớn các nghiên cứu chế tạo CDs chỉ đạt được loại phát xạ đơn (SE-CDs), dễ bị ảnh hưởng bởi các yếu tố như ánh sáng, nhiệt độ và điều kiện môi trường [11-14]. Điều này thúc đẩy các nhà khoa học nghiên cứu sâu hơn để chế tạo CDs phát xạ kép (DE-CDs) với nhiều ưu điểm vượt trội. DE-CDs không chỉ phát hiện đồng thời nhiều chất ô nhiễm mà còn giảm nhiễu từ môi trường và

tạo ra ánh sáng phổ rộng từ cực tím đến hồng ngoại, lý tưởng cho chế tạo LED [15, 16].

Để chế tạo DE-CDs, các nhà khoa học đã pha tạp một số nguyên tố như nitơ (N), lưu huỳnh (S), hoặc phốt pho (P), hoặc kết hợp CDs với các chất phát quang như chấm lượng tử kim loại nhằm thay đổi cấu trúc vùng năng lượng của chúng [17-20]. Trong báo cáo này, chúng tôi trình bày quy trình tổng hợp CDs, gồm SE-CDs và DE-CDs, từ các tiền chất khác nhau bằng phương pháp thủy nhiệt, đồng thời nghiên cứu ảnh hưởng của chất tạo phức EDTA đến tính chất quang của vật liệu chế tạo được.

THỰC NGHIỆM

Tiền chất được sử dụng để tổng hợp SE-CDs là glucose và acid citric. Đầu tiên, 2 g glucose và 1 g acid citric được đổ vào 50 mL nước cất. Hỗn hợp này sau đó được khuấy mạnh trong 15 phút. Tiếp theo, hỗn hợp được chuyển vào bình Teflon để chuẩn bị cho quá trình thủy nhiệt kéo dài 12 giờ ở 140 °C. Sau quá trình thủy nhiệt, dung dịch thu được được ly tâm với tốc độ 10000 vòng/phút trong 15 phút để loại bỏ cặn sau phản ứng. Cuối cùng, dung dịch được lọc qua giấy lọc (Whatman 2,5 µm) nhiều lần để loại bỏ hạt kích thước lớn.

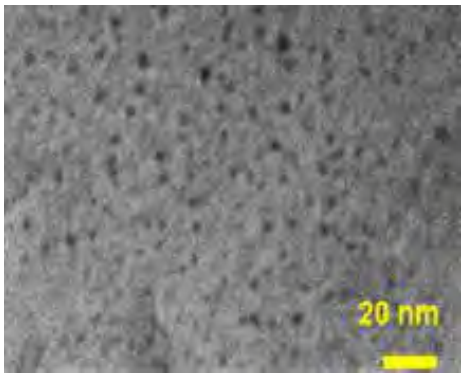
Mẫu DE-CDs được tổng hợp bằng cách pha thêm vào dung dịch trên 2 g acid etylenediamine tetraacetic (EDTA - $C_{10}H_{16}N_2O_8$) và thực hiện các bước tiếp theo tương tự như quy trình tổng hợp SE-CDs.

Sau khi hoàn tất quá trình tổng hợp, hình thái học và các tính chất của CDs được phân tích bằng các phép đo hiển vi điện tử truyền qua phân giải cao (HR-TEM), phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FT-IR), phổ hấp thụ tử ngoại - khả kiến (UV-Vis) và phổ phát xạ huỳnh quang (PL).

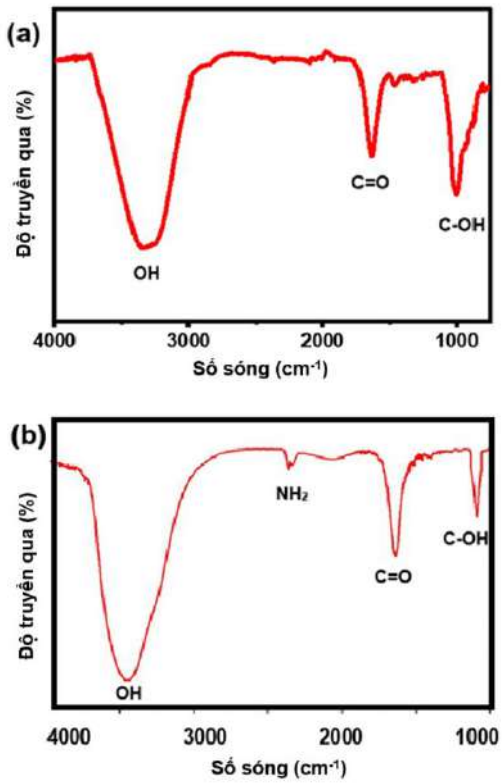
KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Hình 1 thể hiện kết quả đo HR-TEM của các hạt CDs khi pha thêm chất tạo phức EDTA. Kết quả cho thấy, kích thước hạt của mẫu CDs từ 3,5-7,5 nm với đường kính trung bình là 5,8 nm.

Phổ FT-IR của mẫu CDs không pha và có pha chất tạo phức EDTA được trình bày trên Hình 2. Nhận thấy, cả 2 mẫu CDs chế tạo được đều sở hữu nhiều nhóm chức, biểu thị bằng sự hiện diện của các đỉnh đặc trưng trên phổ FT-IR. Cụ thể, đỉnh mạnh nhất được quan sát thấy tại vị trí khoảng 3300-3500 cm^{-1} tương ứng với nhóm chức OH.



Hình 1: Ảnh HR-TEM của CDs

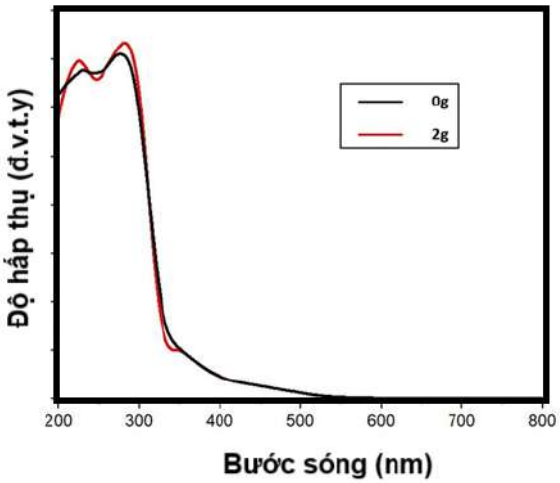


Hình 2: Phổ FT-IR của CDs không pha EDTA (a) và có pha EDTA (b)

Các đỉnh xuất hiện tại vị trí khoảng 1600 cm^{-1} và 1040-1060 cm^{-1} lần lượt tương ứng với liên kết C=O và C-OH. Việc xuất hiện các nhóm chức này trên bề mặt của CDs giúp chúng có khả năng phát hiện một số ion kim loại [21-23]. Đây là một ứng dụng quan trọng của CDs.

Đặc biệt, trên phổ FT-IR của mẫu CDs pha thêm EDTA còn xuất hiện thêm 1 đỉnh đặc trưng tại vị trí

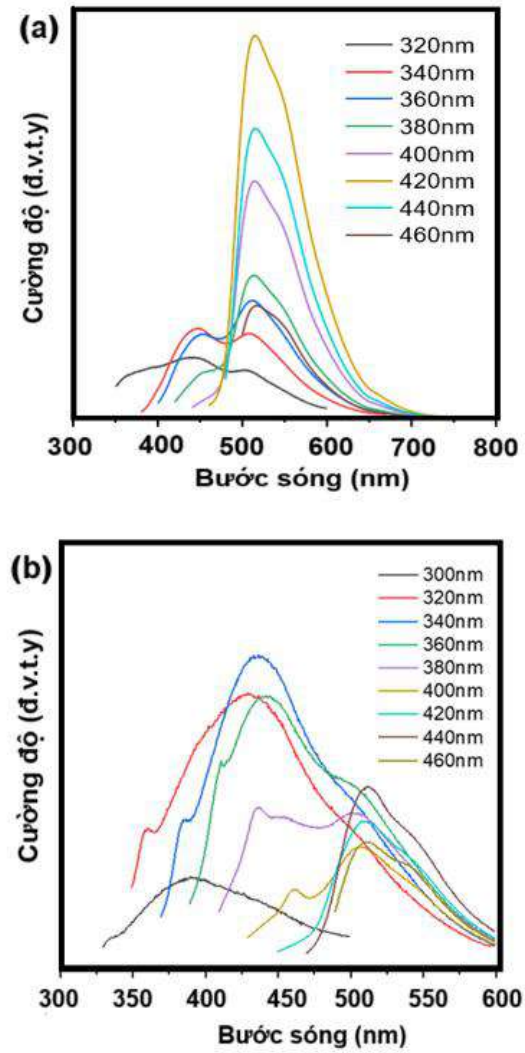
2365 cm^{-1}, tương ứng với nhóm chức -NH_2. Đây là nhóm chức có khả năng trợ màu, giúp tăng cường tính chất quang của CDs. Như vậy, việc pha tạp EDTA vào mẫu đã giúp tăng số loại nhóm chức trên bề mặt của CDs. Điều này có thể giúp mở rộng khả năng ứng dụng trong việc phát hiện thêm các ion kim loại khác hoặc mở ra những ứng dụng hoàn toàn mới cho loại vật liệu này [24-25].



Hình 3: Phổ UV-Vis của CDs

Quang phổ hấp thụ UV-Vis được ghi nhận để khảo sát tính chất quang của các mẫu được chế tạo. Hình 3 mô tả phổ UV-Vis của 2 mẫu CDs không pha và có pha EDTA. Hai đỉnh hấp thụ được ghi nhận trên phổ tại các vị trí bước sóng 225 nm và 287 nm, trong đó đỉnh hấp thụ chính ở bước sóng 287 nm là do sự chuyển pha $\pi \rightarrow \pi^*$ của mạng carbon sp^2 gây ra. Kết quả này phù hợp với phổ FT-IR. Ngoài ra, với mẫu được pha tạp 2 g EDTA, cường độ của 2 đỉnh cao hơn so với mẫu không pha EDTA, chứng tỏ khả năng hấp thụ của mẫu được tăng lên.

Hình 4 thể hiện phổ huỳnh quang của CDs chế tạo được. Kết quả trên Hình 4a cho thấy, CDs không pha EDTA thể hiện tính phát xạ kép khi được kích thích bởi bước sóng từ 320 nm tới 460 nm với 2 đỉnh phát xạ xuất hiện tại vị trí bước sóng 450 nm và 520 nm. Đỉnh phát xạ chính tại 450 nm được gán cho các mạng liên hợp sp^2 trong lõi của CDs. Do trong lõi tồn tại các mức năng lượng rời rạc, khi điện tử được kích thích rồi trở về trạng thái cơ bản, chúng sẽ rơi vào các mức năng lượng khác nhau và phát ra photon với bước sóng tương ứng. Điều này lý giải cho hiện tượng huỳnh quang phụ thuộc bước sóng kích thích được quan sát trong Hình 4a. Ở bước sóng kích thích 380 nm, cường độ đỉnh phụ giảm đi đáng kể và khi tăng bước sóng kích thích từ 400-460 nm, mẫu CDs hoàn toàn chuyển sang phát xạ đơn.



Hình 4: Phổ PL của CDs không pha EDTA (a) và có pha EDTA (b)

Đáng chú ý, đỉnh phát xạ phụ tại 520 nm lại có đặc tính khác biệt: huỳnh quang không phụ thuộc vào bước sóng kích thích. Đặc trưng này cho thấy đỉnh 520 nm bắt nguồn từ các nhóm chức C=O, NH_2 và các sai hỏng bề mặt trên CDs. Các mức năng lượng của những nhóm chức và sai hỏng này thường nằm gần nhau, khiến các điện tử kích thích có xu hướng rơi xuống mức năng lượng thấp nhất trước khi phát photon để trở về trạng thái cơ bản. Do đó, chỉ quan sát được một cực đại phát xạ duy nhất tại 520 nm, khác hoàn toàn với đỉnh 450 nm.

Đối với mẫu có pha EDTA, phổ PL được thể hiện trên Hình 4b. Tại bước sóng kích thích 300 nm, mẫu thể hiện đặc tính phát xạ đơn với đỉnh phát xạ

390 nm. Đối với các bước sóng kích thích từ 320 nm đến 400 nm, mẫu chuyển sang phát xạ kép với 2 đỉnh phát xạ được ghi nhận trên phổ. Đặc biệt, tại bước sóng 340 nm, mẫu phát xạ đỉnh phụ ở 385 nm và đỉnh chính có cường độ cao nhất ở 437 nm. Khi tăng bước sóng kích thích lên 420 nm đến 460 nm, sự phát xạ đơn của mẫu được ghi nhận trở lại, đỉnh phát xạ phụ trở nên không rõ ràng. Hiện tượng này được cho là các bước sóng kích thích cao này nằm ngoài vùng phát xạ của đỉnh phụ, vì thế không thể quan sát được đỉnh phát xạ phụ. Ngoài ra, phổ PL cũng cho thấy đặc tính phát xạ của CDs chế tạo được phụ thuộc vào bước sóng kích thích do có sự dịch chuyển của các đỉnh phát xạ khi bước sóng kích thích thay đổi.

KẾT LUẬN

CDs đã được chế tạo thành công bằng phương pháp thủy nhiệt. Các mẫu chế tạo được có sự thay đổi về phổ phát xạ huỳnh quang và đều là các mẫu phát xạ kép (DE-CDs). Việc bổ sung EDTA vào tiền chất trong quá trình tổng hợp đã góp phần gia tăng đáng kể số lượng các nhóm chức bề mặt trên CDs, điển hình như C-OH, C=O, -OH và -NH_2. Sự hiện diện dồi dào của các nhóm chức này không chỉ cải thiện đặc tính bề mặt mà còn mang lại những tính chất mới, mở ra tiềm năng cho nhiều ứng dụng trong tương lai.

Lời cảm ơn: Công trình này được thực hiện với sự hỗ trợ bởi Học viện Kỹ thuật mật mã.

Tài liệu tham khảo

1. N.M. Hoang, et al., J. Environ. Chem. Eng., 13, 117696 (2025).
2. N.M. Hoang, et al., Res. Chem. Intermed., 51, 3939-3952 (2025).
3. N.M. Hoang, et al., Inorg. Chem. Commun., 148, 110301 (2023).
4. N.M. Hoang, et al., J. Fluoresc., 33, 1359-1366 (2023).
5. C. Verma, et al., J. Ind. Eng. Chem., 133, 90-111 (2023).
6. Y. Liu, et al., J. Nanobiotechnol., 13, 2869 (2023).
7. L. Cao, et al., Carbon, 194, 42-51 (2022).
8. X. Zhu, et al., Trends Food Sci. Technol., 111, 388-404 (2021).
9. N.M. Hoang, Q.-D. Dao, L.T. Tu, Inorg. Chem. Commun., 160, 111944 (2024).
10. M.S. Ali, et al., Chem. Phys. Lett., 825, 140574 (2023).
11. Y. Zhao, et al., Food Chem., 463, 141280 (2025).
12. Y. Liu, et al., J. Environ. Sci., 148, 1-12 (2025).
13. M. Sun, et al., Anal. Chem., 96, 17907-17913 (2024).
14. K.F. Kayani, et al., Food Control, 164, 110611 (2024).
15. M. Perikala, A. Bhardwaj, Sci. Rep., 11, 11594 (2021).
16. X. Li, et al., J. Mater. Chem. C, 8, 1286-1291 (2020).
17. D.G. Babar, S.S. Garje, ACS Omega, 5, 2710-2717 (2020).
18. A. Molkenova, T.S. Atabaev, Optik, 187, 70-73 (2019).
19. G. Yang, et al., J. Mater. Chem. A, 4, 12841-12849 (2016).
20. Q. Xu, et al., J. Mater. Chem. A, 3, 542-546 (2015).
21. Y. Li, et al., Chem. Phys. Lett., 705, 1-6 (2018).
22. M. Shahbaz, et al., J. Fluoresc., 35, 1-8 (2025). DOI: 10.1007/s10895-025-04166-5.
23. S.O. Sanni, et al., Nanomaterials, 12, 958 (2022).
24. N.M. Hoang, et al., Inorg. Chem. Commun., 160, 111944 (2024).

LẮNG ĐỌNG CÁC HẠT NANO BẠC TRÊN BỀ MẶT CẤU TRÚC CHÓP SILIC CÓ SỬ DỤNG PHƯƠNG PHÁP QUANG HÓA

Hoàng Mạnh Trung[1], Nguyễn Thúy Vân[1,2,3,*], Phạm Thanh Bình[2], Phạm Văn Hội[1,2], Nguyễn Đăng Khánh[4]

[1]Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, Số 18 Hoàng Quốc Việt, Nghĩa Đô, Hà Nội
[2]Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, Số 18 Hoàng Quốc Việt, Nghĩa Đô, Hà Nội
[3]Trường Điện-Điện tử, Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội, Số 298 Cầu Diễn, Tây Tựu, Hà Nội
[4]Khoa Vật lý, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội, Số 136 Xuân Thủy, Cầu Giấy, Hà Nội

*Email: vannt@ims.vast.ac.vn

Tóm tắt:

Báo cáo trình bày nghiên cứu chế tạo đế tăng cường tín hiệu Raman bề mặt (SERS) trên nền vật liệu chóp silic có phủ các hạt nano bạc (AgNPs) sử dụng phương pháp quang hóa có trợ giúp của chùm laser. Chóp silic được chế tạo bằng phương pháp ăn mòn bất đẳng hướng phiến silic đơn tinh thể có định hướng bề mặt (100) trong hỗn hợp dung dịch KOH và IPA. Kích thước, hình dáng và phân bố của chóp silic phụ thuộc vào các thông số như nồng độ KOH, IPA và nhiệt độ của dung dịch. Sau khi chế tạo, đế chóp silic được rửa sạch qua nước khử ion và sấy khô để chuẩn bị cho quá trình lắng đọng các hạt nano bạc. Quá trình lắng đọng AgNPs trên bề mặt chóp silic được thực hiện bằng phương pháp quang hóa có trợ giúp của laser với bước sóng 532 nm. Mật độ, kích thước và hình thái của các hạt nano bạc phụ thuộc vào thời gian chiếu của laser. Đế SERS thu được có khả năng phát hiện rhodamine 6G (R6G) với nồng độ rất thấp cỡ 10^{-12} M, đồng thời hệ số tăng cường tín hiệu đạt đến khoảng 10^{11}, cho thấy hiệu suất khuếch đại tín hiệu Raman vượt trội. Kết quả nghiên cứu cho thấy phương pháp lắng đọng quang hóa bằng laser bước sóng 532 nm trên chóp silic là cách tiếp cận hiệu quả để tạo đế SERS nhạy, có tiềm năng ứng dụng rộng rãi trong phân tích hóa học, sinh học và công nghệ nano.

Từ khóa: SERS, chóp silic, ăn mòn hóa học, phương pháp quang hóa, rhodamine 6G.

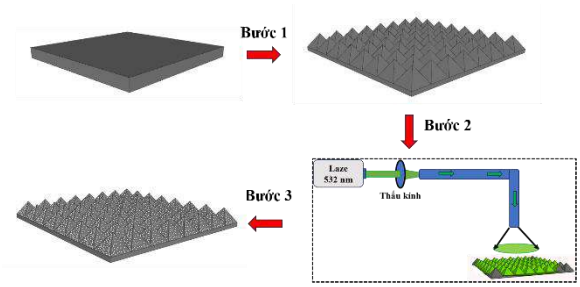
GIỚI THIỆU

Trong những năm gần đây, nhu cầu phát triển các cảm biến quang học nhạy, ổn định và có khả năng phát hiện các phân tử ở nồng độ cực thấp ngày càng gia tăng, đặc biệt trong các ứng dụng y sinh và phân tích hóa học. Một trong những hướng nghiên cứu tiềm năng là công nghệ quang phổ tán xạ Raman tăng cường bề mặt (SERS), dựa trên hiện tượng cộng hưởng plasmon bề mặt cục bộ (LSPR) của các hạt nano kim loại quý như bạc (Ag) và vàng (Au) [1]. Nhờ hiệu ứng khuếch đại trường điện từ ở gần bề mặt hạt nano, SERS cho phép ghi nhận rõ nét các dao động phân tử vốn khó hoặc không thể phát hiện bằng phương pháp Raman thông thường. Tuy nhiên, hiệu quả và độ tin cậy của SERS phụ thuộc mạnh mẽ vào cấu trúc hình thái và cách sắp xếp của các hạt nano kim loại trên bề mặt đế. Các nghiên cứu gần đây cho thấy, các cấu trúc 3D như dạng hoa, dạng dây nano, dạng thanh nano hoặc cấu trúc hình chóp có khả năng tạo ra diện tích bề mặt lớn, mật độ "điểm nóng" (hot-spots) cao và khả năng bẫy ánh sáng tốt, từ đó tăng cường đáng kể tín hiệu Raman [2-5]. Đặc biệt, bề mặt silic cấu trúc hình chóp (PSi) kết hợp với các hạt nano bạc (AgNPs) đã chứng minh tiềm năng vượt trội về hệ số tăng cường SERS, độ ổn định và khả năng tái lập phép đo [6]. Trong bối cảnh đó, phương pháp quang hóa nổi lên như một kỹ thuật đơn giản, hiệu quả và kinh tế để lắng đọng hạt nano bạc trên bề mặt đế PSi [7, 8]. Phương pháp này cho phép kiểm soát hình thái và mật độ của các hạt nano bằng cách điều chỉnh các thông số như thời gian chiếu sáng, nồng độ dung dịch phản ứng và cường độ ánh sáng, qua đó tối ưu hóa hiệu suất SERS của đế.

Trong bài báo này, chúng tôi đề xuất phương pháp chế tạo một loại đế SERS mới trên nền chóp silic phủ các hạt nano bạc sử dụng phương pháp quang hóa có trợ giúp của chùm ánh sáng laser xanh (532 nm). Mật độ của các hạt nano-Ag phụ thuộc vào thời gian chiếu laser và nồng độ của dung dịch chứa ion Ag^+. Đế SERS thu được có khả năng phát hiện chất màu R6G với nồng độ rất thấp cỡ 10^{-12} M và hệ số tăng cường đạt 10^{11}. Đế SERS AgNPs/PSi được đề xuất có thể là một ứng viên tiềm năng làm đầu dò cảm biến trong việc phân tích các chất hóa học, sinh học.

THỰC NGHIỆM

Hình 1 minh họa quá trình chế tạo đế SERS trên nền vật liệu chóp silic có phủ các hạt nano Ag sử dụng phương pháp quang hóa có trợ giúp của chùm laser xanh bước sóng 532 nm bao gồm các bước như sau: Bước 1: Chế tạo cấu trúc chóp silic trên đế silic. Đế silic loại p có định hướng (100) được ăn mòn dị hướng sử dụng dung dịch KOH (4 M) có sự tham gia của isopropanol (IPA nồng độ 0,65 M) [9]–[11]. Các tấm Si chỉ được ăn mòn bởi gốc OH-, do đó vai trò của isopropanol giúp giảm tốc độ ăn mòn, tạo ra quá trình ăn mòn dị hướng và dẫn đến sự hình thành các hình dạng chóp dễ dàng và ổn định. Trong quá trình ăn mòn, dung dịch ăn mòn cần được giữ ở nhiệt độ 60-80 ^{o}C để thu được cấu trúc kim tự tháp một cách đồng đều trên bề mặt silic.

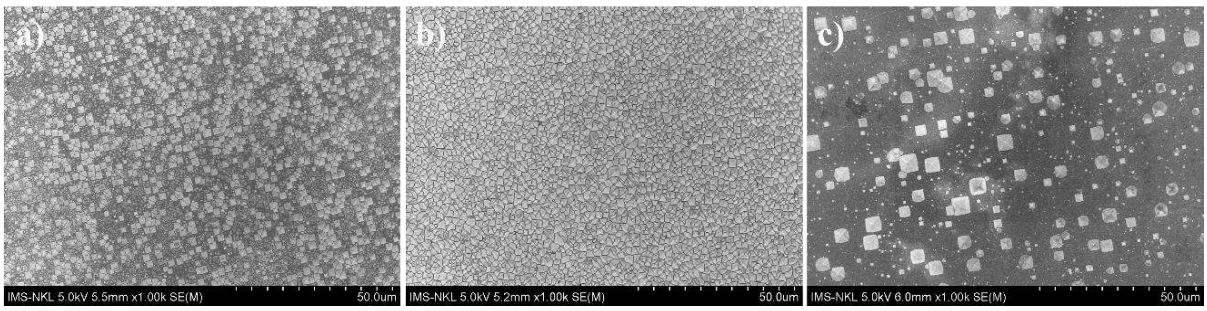


Hình 1: Quy trình chế tạo đế SERS trên nền vật liệu chóp silic có phủ các hạt nano Ag sử dụng phương pháp quang hóa có trợ giúp của chùm laser xanh bước sóng 532 nm

Bước 3 lắng đọng các hạt nano kim loại bạc lên đế chóp silic. Đầu tiên nhỏ giọt dung dịch chứa ion Ag lên trên bề mặt đế silic có cấu trúc chóp silic và đế sẽ được đặt lên trên bàn quay với tốc độ 30-40 vòng/phút để cho dung dịch mầm Ag thấm thấu toàn bộ bề mặt của cấu trúc chóp silic giúp hình thành các nano-Ag ngay cả ở đáy của chóp và ở khoảng không gian giữa các chóp silic. Sau khi làm ướt toàn bộ bề mặt của đế silic, chùm sáng laser màu xanh bước sóng 532 nm được sử dụng chiếu sáng bề mặt đế silic để thực hiện phản ứng quang hóa khử các ion Ag^{+} thành nano-Ag trong thời gian chiếu sáng nhất định. Dung dịch chứa ion bạc gồm $AgNO_3$ (0,01 M), $C_6H_5Na_3O_7.2H_2O$ (0,1 M) và $NaBH_4$ (0,02 M).

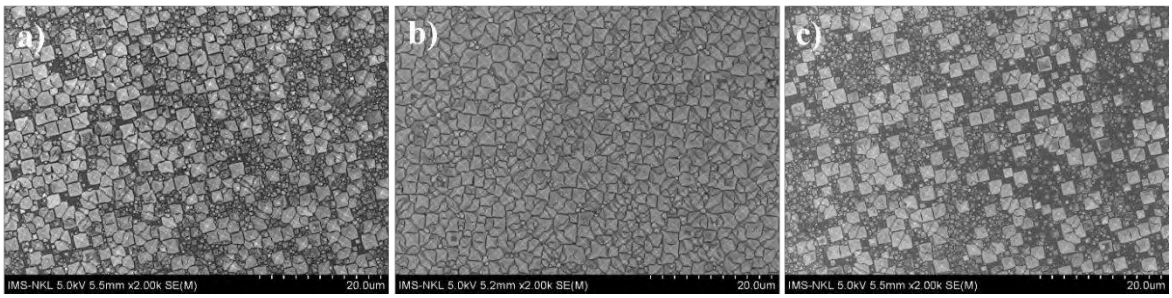
KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Hình 2 minh họa cấu trúc chóp silic được hình thành với nhiệt độ ăn mòn khác nhau lần lượt là 60 ^{o}C, 70 ^{o}C, 80 ^{o}C, các mẫu này đều được ăn mòn với thời gian 7 phút. Quan sát ảnh 2 thấy rằng mật độ chóp silic hình thành trên đế tỷ lệ thuận với nhiệt độ ăn mòn. Mật độ kim tự tháp còn khá thưa ở điều kiện 60 ^{o}C và tăng dần phủ kín bề mặt ở điều kiện 70 ^{o}C, nhưng khi tăng tới 80 ^{o}C thì mật độ kim tự tháp hình thành rất thưa, thậm chí còn thưa hơn ở mức nhiệt 60 ^{o}C. Điều này xảy ra bởi vì chất tham gia quá trình ăn mòn isoproply alcohol (IPA) ở nhiệt độ cao làm bay hơi quá nhanh đến mức các kim tự tháp chưa kịp hình thành. Từ đó, ta có thể kết luận nhiệt độ ảnh hưởng tới tốc độ ăn mòn, nhiệt độ càng cao thì tốc độ ăn mòn sẽ càng nhanh. Nhưng nếu nhiệt độ quá lớn thì cấu trúc kim tự tháp có thể bị phá hủy, do đó để đảm bảo mật độ chóp silic thì nhiệt độ phù hợp nhất là 70 ^{o}C.

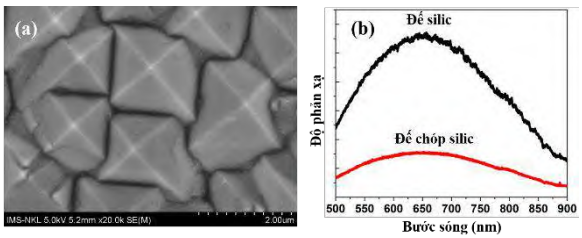


Hình 2: Ảnh SEM của các mẫu chóp silic với nhiệt độ ăn mòn a) 60 ^{o}C, b) 70 ^{o}C, c) 80 ^{o}C

Hình 3 là ảnh SEM của các mẫu PSi được ăn mòn theo thời gian khác nhau 5 phút, 7 phút, 9 phút trong cùng một điều kiện nhiệt độ ở 70 ^{o}C. Quan sát trên Hình 3 ảnh thấy được mật độ của kim tự tháp cũng tăng dần theo thời gian, tuy nhiên khi tăng thời gian tới 9 phút mật độ kim tự tháp ít hơn so với các mẫu còn lại. Điều này là do chất tham gia quá trình ăn mòn KOH khi ở thời gian ăn mòn kéo dài sẽ có xu hướng ăn mòn mạnh hơn tại các đỉnh kim tự tháp dẫn đến một số kim tự tháp nhỏ, chưa kịp hình thành có thể bị hòa tan hoàn toàn. Giống như nhiệt độ, thời gian cũng là yếu tố quan trọng ảnh hưởng tới quá trình ăn mòn, thời gian ăn mòn càng nhiều thì mật độ sẽ càng tăng. Nhưng nếu thời gian ăn mòn càng lâu sẽ làm mật độ kim kim tự tháp giảm. Từ kết quả quan sát được ta thấy nhiệt độ phù hợp nhất để chế tạo kim tự tháp là 70 ^{o}C và thời gian ăn mòn là 7 phút.



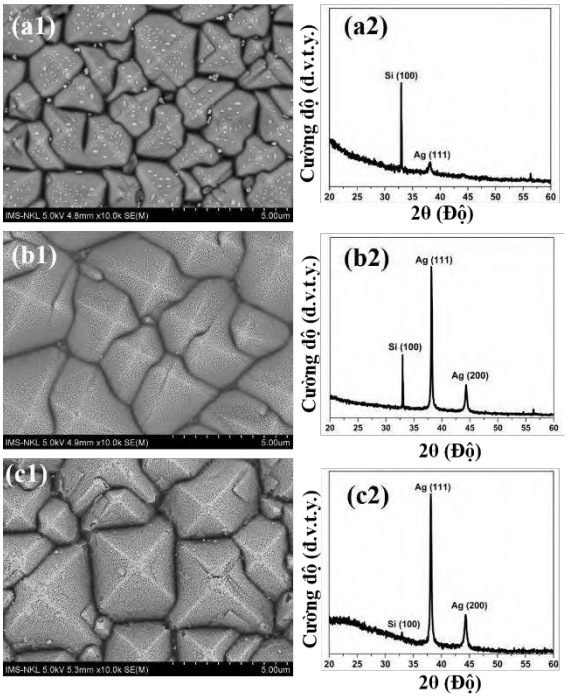
Hình 3: Ảnh SEM của các mẫu chóp silic với thời gian ăn mòn a) 5 phút, b) 7 phút, c) 9 phút



Hình 4: (a) Ảnh SEM của mẫu chóp silic với độ phóng đại 20k thời gian ăn mòn 7 phút tại nhiệt độ 70 ^{o}C; với thời gian

Hình 4a thể hiện hình ảnh cấu trúc chóp silic với độ phóng đại 20k được ăn mòn trong thời gian 7 phút tại nhiệt độ 70 ^{o}C. Hình 4b thể hiện sự so sánh phổ phản xạ của vật liệu silic dạng phẳng và vật liệu silic có cấu trúc chóp. Trong dải phổ từ 500 nm tới 900 nm, vật liệu silic dạng phẳng thể hiện độ phản xạ cao hơn vật liệu silic có dạng chóp do bề mặt mịn hơn. Từ đó, ta thấy được vật liệu silic dạng chóp có khả năng mang lại đặc tính cao, thúc đẩy hấp thụ ánh sáng hiệu quả hơn so với khả năng của vật liệu silic phẳng. Vật liệu silic dạng chóp còn có diện tích bề mặt lớn giúp tạo ra nhiều điểm nóng của trường điện từ góp phần tăng cường tín hiệu Raman so với silic phẳng.

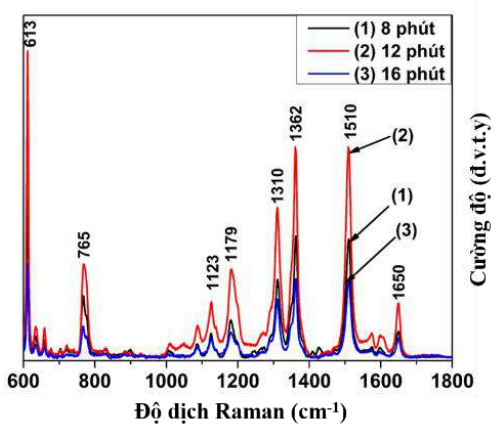
Hình 5 thể hiện ảnh SEM và phổ nhiễu xạ tia X (XRD) của AgNPs trên bề mặt đế PSi với thời gian chiếu laser lần lượt là 8 phút, 12 phút và 16 phút. Ở thời gian chiếu laser 8 phút các hạt AgNPs bắt đầu xuất hiện trên bề mặt đế PSi. Phổ XRD cho thấy rằng đỉnh nhiễu xạ của chất nền Si vẫn giữ ở góc 2θ khoảng 33^{o} tương ứng với mặt phẳng tinh thể (100). Ngoài ra, có một số đỉnh nhiễu xạ yếu của tinh thể Ag xuất hiện ở góc 2θ khoảng 38,2^{o} ứng với mặt phẳng (111). Khi tăng thời gian chiếu laser lên 12 phút, mật độ AgNPs gần như được phủ kín toàn bộ bề mặt. Quan sát ảnh phổ XRD cho thấy đỉnh nhiễu xạ tinh thể Ag ở góc 2θ khoảng 38,2^{o} ứng với mặt phẳng (111) rõ nét hơn so với đỉnh nhiễu xạ của chất nền Si ứng với mặt phẳng (100). Bên cạnh đó cũng xuất hiện thêm một số đỉnh nhiễu xạ của tinh thể Ag ở góc 2θ khoảng 44,2^{o} ứng với mặt phẳng (200). Khi thời gian chiếu laser tăng lên đến 16 phút, mật độ AgNPs tiếp tục tăng và phát triển thành hình thái sợi nhánh. Ở phổ XRD ta thấy rằng cường độ đỉnh nhiễu xạ của chất nền Si giảm trong khi cường độ đỉnh nhiễu xạ của tinh thể Ag tăng lên ở góc 2θ khoảng 38,2^{o}. Ngoài ra, đỉnh nhiễu xạ của đế silic ở góc 2θ khoảng 33^{o} vẫn còn tồn tại.



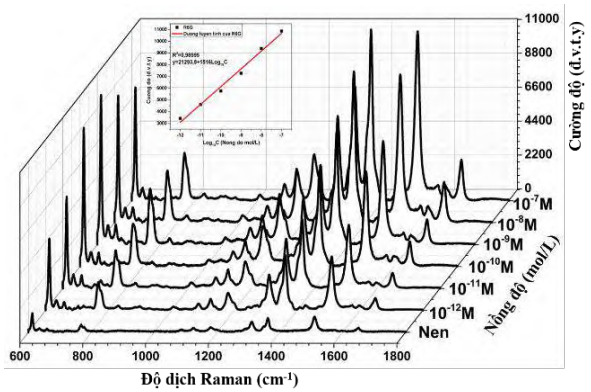
Hình 5: Ảnh SEM và phổ XRD tương ứng các mẫu AgNPs/PSi với thời gian chiếu laser: a) 8 phút, b) 12 phút, c) 16 phút

Để đánh giá hoạt động của đầu dò SERS AgNPs/PSi, chúng tôi đã sử dụng chất màu R6G. Các đế SERS dựa trên cấu trúc AgNPs/PSi được sử dụng trong các lần đo cùng điều kiện chế tạo như thời gian ăn mòn 7 phút, nhiệt độ 70 ^{o}C, thời gian chiếu sáng laser 12 phút để tạo hạt nano-Ag. Hình 6 biểu diễn phổ Raman của R6G với nồng độ 10^{-7} M trên đế SERS AgNPs/PSi với thời gian chiếu laser khác nhau 8 phút, 12 phút và 16 phút với các dải đỉnh chính được quan sát tại 613, 765, 1123, 1179,

1310, 1362, 1510 và 1650 cm^{-1}. Cường độ của tín hiệu Raman tỷ lệ thuận với thời gian chiếu laser và cường độ tín hiệu Raman lớn nhất đạt được tại thời gian chiếu khoảng 12 phút. Đối với thời gian chiếu 16 phút, tín hiệu Raman của R6G giảm xuống vì lớp AgNPs quá dày gây cản trở sự tương tác điện từ giữa các hạt nao-Ag như đã được báo cáo trong tài liệu [12].



Hình 6: Phổ Raman của R6G nồng độ 10^{-7} M được hấp thụ trên đế SERS AgNPs/PSi với thời gian chiếu laser khác nhau



Hình 7: Phổ Raman của dung dịch R6G với các nồng độ 10^{-10} M đến 10^{-4} M trên bề mặt đế SERS AgNPs/PSi (hình ảnh nhỏ: Đường fit cường độ đỉnh 1510 cm^{-1} theo nồng độ R6G)

Hình 7 biểu diễn kết quả đo phổ Raman của dung dịch R6G trong dải nồng độ 10^{-12} M đến 10^{-7} M trên đế SERS có cấu trúc AgNPs/PSi với tín hiệu phổ Raman tăng cường rất mạnh, sự phân tách đỉnh phổ rất rõ ràng phù hợp với các mốt dao động đặc trưng của phân tử R6G và có sự suy giảm mạnh theo nồng độ. Hệ số tăng cường Raman của đế AgNPs/PSi đối với phân tử R6G tính toán với nồng độ 10^{-11} M tại đỉnh 1510 cm^{-1} là khoảng 10^{11}. Giới hạn phát hiện các phân tử R6G là 10^{-12} M.

KẾT LUẬN

Chúng tôi đã chế tạo thành công đế SERS trên nền vật liệu chóp silic có phủ các hạt nano-Ag sử dụng phương pháp quang hóa có sự trợ giúp của chùm laser xanh 532 nm. Đế SERS AgNPs/PSi thu được có khả năng phát hiện dung dịch chất màu Rhodamine 6G trong khoảng dải rộng từ 10^{-12}-10^{-7} M với hệ số tăng cường đạt 10^{11}; giới hạn phát hiện của đầu dò cảm biến đối với chất màu R6G là 10^{-12} M. Những đặc tính nổi bật này chứng minh tiềm năng ứng dụng mạnh mẽ của đế SERS AgNPs/PSi như một đầu dò cảm biến hiệu quả trong các lĩnh vực phân tích sinh học và hóa học.

Lời cảm ơn: Công trình này được thực hiện với sự hỗ trợ về tài chính của nhiệm vụ Khoa học và Công nghệ cấp cơ sở chọn lọc Viện Khoa học vật liệu (IMS), mã số: CSCL04.07/25-26.

Tài liệu tham khảo

1. X.X. Han, R.S. Rodriguez, C.L. Haynes, Y. Ozaki, B. Zhao, Nat. Rev. Methods Prim., 1, 1, 87 (2022).
2. S. Li, et al., Sensors Actuators B Chem., 321, 128519 (2020).
3. Q. Chen, et al., Biosens. Bioelectron., 202, 114004 (2022).
4. S. Zou, et al., Front. Chem., 7, 376 (2019).
5. S. Chen, et al., Electrochim. Acta, 274, 242–249 (2018).
6. Z. Li, et al., Sci. Rep., 6, 1, 38539 (2016).
7. T.B. Pham, et al., Sci. Rep., 9, 1, 12590 (2019).
8. T.B. Pham, V.C. Nguyen, V.H. Pham, H. Bui, J. Nanosci. Nanotechnol., 19, 1–8 (2019).
9. I. Zubel, K. Rola, M. Kramkowska, Sensors Actuators A Phys., 171, 2, 436–445 (2019).
10. E. Abdur-Rahman, I. Alghoraibi, H. Alkurdi, Int. J. Anal. Chem., 2017, 1–9 (2017).
11. N.T.N. Thuy, et al., RSC Adv., 11, 50, 31189–31196 (2021).
12. F. Zhong, Z. Wu, J. Guo, D. Jia, Nanomaterials, 8, 11, 872 (2018).

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VẬT LIỆU $Ca_9Al(PO_4)_7:Eu^{3+}$ BẰNG PHƯƠNG PHÁP SOL - GEL

Hoàng Thị Ngọc Hà[1,3], Nguyễn Xuân Tô Ni[1], Mai Nhật Bình[1], Bùi Xuân Trường[1], Phùng Thị Thanh Hương[2], Hà Thị Hương[3], Nguyễn Duy Hùng[1,*]

[1]Khoa Vật liệu Điện tử và Linh kiện, Trường Vật liệu, Đại học Bách khoa Hà Nội, Số 1 Đại Cồ Việt, Bạch Mai, Hà Nội
[2] Trường Phổ thông thực hành Sư phạm Tràng An, Trường Đại học Hoa Lư, Ninh Nhất, Ninh Bình
[3]Khoa Sư phạm Trung học, Trường Đại học Hoa Lư, Ninh Nhất, Ninh Bình

*Email: hung.nguyenduy@hust.edu.vn

Tóm tắt:

Bột huỳnh quang đã được nghiên cứu ứng dụng trong lĩnh vực hiển thị dấu vân tay chìm vì chúng giúp thu được hình ảnh dấu vân tay có độ tương phản cao, ít phụ thuộc vào điều kiện ánh sáng môi trường và màu sắc của nền lưu dấu vân tay. Trong nghiên cứu này, bột huỳnh quang $Ca_9Al(PO_4)_7$ pha tạp Eu^{3+}, kích thước nano, đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp sol-gel kết hợp với nung thiêu kết nhiệt độ cao. Vật liệu sau khi chế tạo đã được khảo sát các điều kiện chế tạo và thành phần lên cấu trúc tinh thể, hình thái học và tính chất phát quang của vật liệu thông qua các phép đo giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD), chụp ảnh bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM), phổ phát xạ quang huỳnh quang, phổ kích thích huỳnh quang và đường cong phân giải thời gian. Kết quả thu được, vật liệu có cấu trúc tinh thể dạng lục giác, kích thước cỡ vài trăm nanomet. Vật liệu hấp thụ mạnh xung quanh 270 nm và 394 nm, được cho là do hấp thụ của điện tử liên quan tới sai hỏng do liên kết O và Eu^{3+} và điện tử của ion Eu^{3+} nằm trong mạng tinh thể $Ca_9Al(PO_4)_7$. Vật liệu cho các phát quang mạnh trong vùng ánh sáng đỏ với cực đại 612 nm do các chuyển dời của các điện tử từ các mức $^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$. Kết quả cho thấy vật liệu có khả năng ứng dụng trong hiển thị dấu vân tay chìm.

Từ khóa: Bột huỳnh quang, $Ca_9Al(PO_4)_7:Eu^{3+}$, vân tay chìm, sol-gel.

GIỚI THIỆU

Những năm gần đây, vật liệu huỳnh quang pha tạp Eu^{3+} được nghiên cứu rộng rãi trong các mạng nền khác nhau, với nhiều ứng dụng phong phú [1]. Mạng nền phosphate đã thu hút sự quan tâm đáng kể nhờ độ bền nhiệt, hóa học và thân thiện với môi trường, tạo tiền đề cho các ứng dụng trong chiếu sáng rắn, hiển thị và nhận dạng sinh học. Trong số các vật liệu phosphate, các hợp chất có cấu trúc Whitlockite, điển hình như $Ca_9Al(PO_4)_7$, nổi bật nhờ cấu trúc ổn định, có khả năng pha tạp các ion đất hiếm mà vẫn duy trì được tính chất tinh thể ổn định và khả năng phát quang cao. Trong khi đó, ion Eu^{3+} được biết đến rộng rãi như một tâm phát quang ánh sáng đỏ với các dải phát xạ mạnh tại vùng 590-620 nm do các chuyển dời $^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$, phù hợp cho các ứng dụng chiếu sáng LED và phát hiện dấu vân tay tiềm ẩn [2].

So với các phương pháp truyền thống như phản ứng pha rắn, thủy nhiệt, đồng kết tủa, phương pháp sol-gel kết hợp xử lý nhiệt được xem là một phương pháp tổng hợp hiệu quả cho vật liệu huỳnh quang phosphate, cho phép kiểm soát hình thái, kích thước hạt nhỏ, đồng nhất và giảm nhiệt độ kết tinh [3]. Phương pháp này giúp cải thiện sự phân bố đồng đều của ion Eu^{3+} trong mạng tinh thể, từ đó nâng cao hiệu suất phát quang và khả năng ứng dụng thực tế của vật liệu.

Trong nghiên cứu này, chúng tôi tập trung tổng hợp vật liệu huỳnh quang $Ca_9Al(PO_4)_7:Eu^{3+}$ bằng phương pháp sol-gel, khảo sát ảnh hưởng của các điều kiện tổng hợp đến cấu trúc tinh thể, hình thái và đặc tính phát quang của vật liệu. Kết quả thu được góp phần định hướng phát triển các vật liệu phát quang phosphate nền $Ca_9Al(PO_4)_7$ cho các ứng dụng nhận dạng dấu vân tay tiềm ẩn.

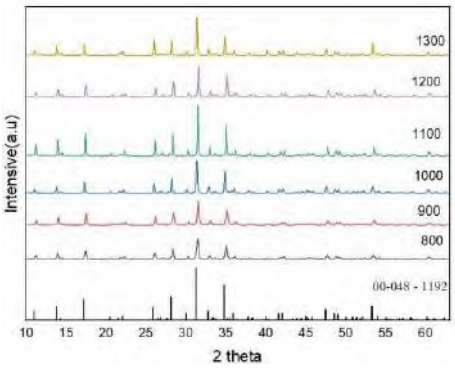
THỰC NGHIỆM

Bột huỳnh quang $Ca_9Al(PO_4)_7:xEu^{3+}$ (viết tắt là CAP:Eu^{3+} được tổng hợp bằng phương pháp sol-gel kết hợp xử lý ở nhiệt độ cao trong không khí. Các tiền chất bao gồm $Ca(NO_3)_3$ (99,9 %, Aladdin), $Al(NO_3)_3.9H_2O$ và $EuCl_3.6H_2O$ (99,99 %) với tỉ lệ khối lượng được tính toán theo công thức hóa học được hòa tan trong nước, thêm từ từ lần lượt acid citric và $(NH_4)_2HPO_4$ (99 %, Aladdin) vào để thu được sol. Hỗn hợp được gia nhiệt và tiếp tục khuấy cho tới khi cạn để thu được gel. Gel được xử lý nhiệt

sơ bộ, sau đó, nung ở 750 ^{o}C trong 3 giờ, nung thiêu kết trong dải nhiệt độ từ 800-1300 ^{o}C trong không khí, giữ trong 5 giờ. Cuối cùng, mẫu được làm nguội tự nhiên về nhiệt độ phòng và nghiền lại để phục vụ cho việc khảo sát các đặc trưng tiếp theo.

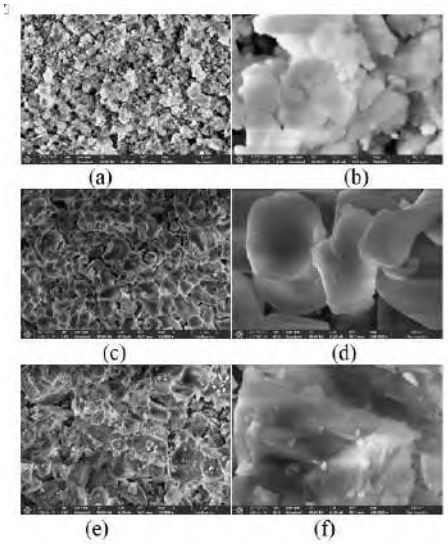
Cấu trúc tinh thể được phân tích bằng thiết bị XRD (Empyrean Multicore, Malvern PANalytical) sử dụng bức xạ Cu Kα (λ = 1,5406 Å) trong khoảng góc 10°-80° với bước quét 0,02°. Hình thái bề mặt của vật liệu được chụp bằng kính hiển vi điện tử phát xạ trường (Apreo 2S, ThermoFisher Scientific). Tính chất quang của vật liệu được đo trên hệ thiết bị NanoLog (Horiba Jobin Yvon). Các mẫu được khảo sát ở nhiệt độ phòng.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN



Hình 1: Giản đồ XRD của $Ca_9Al(PO_4)_7:Eu^{3+}$ thiêu kết ở 800-1300 ^{o}C, trong không khí, giữ trong 5 giờ

Giản đồ XRD của vật liệu $Ca_9Al(PO_4)_7:Eu^{3+}$ thiêu kết ở các nhiệt độ từ 800-1300 ^{o}C trong không khí, giữ trong 5 giờ được thể hiện ở Hình 1. Từ giản đồ XRD cho thấy, vật liệu sau khi nung thiêu kết ở các nhiệt độ khác nhau đề xuất hiện đỉnh nhiễu xạ ở các góc 2θ = 17,188^{o}; 28,1^{o}; 31,263^{o}; 34,776^{o}; 47,44^{o}; 53,272^{o} ứng với các mặt phẳng tinh thể (110), (214), (021), (220), (401), (202) của cấu trúc tinh thể hexagonal $Ca_9Al(PO_4)_7$ ứng với thẻ chuẩn (00-048-1192) với cấu trúc không gian R3C(161). Khi nhiệt độ thiêu kết tăng từ 800 ^{o}C lên đến 1100 ^{o}C, cường độ các đỉnh nhiễu xạ tăng. Điều này được cho là do mức độ kết tinh của vật liệu tăng lên. Tuy nhiên khi nhiệt độ tiếp tục tăng, cường độ của các đỉnh nhiễu xạ có xu hướng giảm, điều này có thể do các hạt tinh thể liên kết với nhau tạo nên các biên hạt làm tăng mật độ sai hỏng [4]. Quan sát giản đồ XRD của các mẫu ở các nhiệt độ khác nhau cũng không quan sát thấy vạch nhiễu xạ khác lạ so với thẻ chuẩn, điều này chứng minh rằng vật liệu chế tạo được là pha đơn.

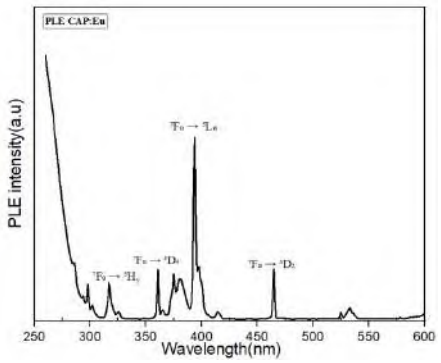


Hình 2: Ảnh SEM của vật liệu nung thiêu kết ở các nhiệt độ 800 ^{o}C (a, b), 1100 ^{o}C (c, d) và 1300 ^{o}C (e, f), được chụp ở chế độ phân giải thấp và cao

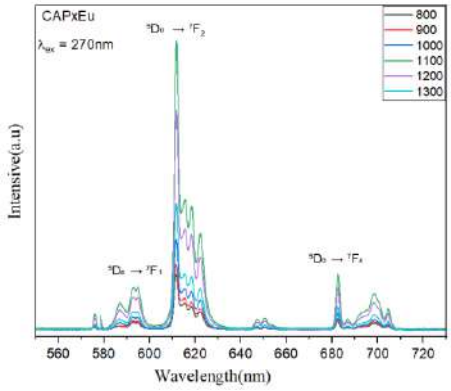
Trên ảnh SEM (Hình 2a, b), vật liệu nhận được bằng phương pháp sol-gel và nung thiêu kết tại nhiệt độ 800 ^{o}C trong thời gian 5 giờ có phân bố kích thước các hạt bột từ khoảng 200 nm đến 500 nm và biên hạt không sắc nét, rõ ràng. Khi nung thiêu kết tại 1100 ^{o}C, ảnh SEM cho thấy kích thước các hạt bột đồng đều nằm trong khoảng 2 µm, tăng đáng kể so với kích thước hạt bột nung tại 800 ^{o}C. Ở nhiệt độ nung thiêu kết này bề mặt các hạt bột nhận được tương đối nhẵn và biên hạt cũng sắc nét và rõ ràng. Tuy nhiên khi tăng nhiệt độ thiêu kết lên 1300 ^{o}C, ảnh SEM trên Hình 2e, f cho thấy các hạt bột xuất hiện với kích thước không còn đồng đều như khi nung ở 1100 ^{o}C, phân bố từ vài trăm nm tới gần 10 µm. Bề mặt của các hạt cũng không còn bo tròn mà giống như bị vỡ do quá trình nghiền. Điều này chứng minh rằng khi nhiệt độ tăng lên trên 1100 ^{o}C, các hạt đã liên kết với nhau tạo thành các hạt lớn và có thể hình thành lên vùng biên hạt làm giảm mức độ kết tinh của vật liệu như quan sát trên giản đồ XRD trong Hình 1.

Phổ PLE của mẫu $Ca_9Al(PO_4)_7$:2mol%Eu^{3+} thiêu kết ở 1100 ^{o}C, trong không khí, giữ trong 5 giờ, đo tại đỉnh phát xạ 612 nm, được thể hiện ở Hình 3. Quan sát phổ PLE cho thấy, vật liệu có khả năng hấp thụ trong khoảng từ dưới 260-550 nm, được chia ra làm 2 vùng hấp thụ rõ ràng. Trong đó, vùng hấp thụ với các đỉnh hấp thụ hẹp và sắc nét với đỉnh tại 298 nm, 317 nm, 361 nm, 375 nm, 394 nm và 465 nm được cho là các dịch chuyển hấp thụ của điện tử từ các trạng thái $^{7}F_0 \rightarrow {}^{5}H_5$, $^{7}F_0 \rightarrow {}^{5}D_4$, $^{7}F_0 \rightarrow {}^{5}L_6$, $^{7}F_0 \rightarrow {}^{5}D_2$ của Eu^{3+}[4] [5]. Dải hấp thụ rộng

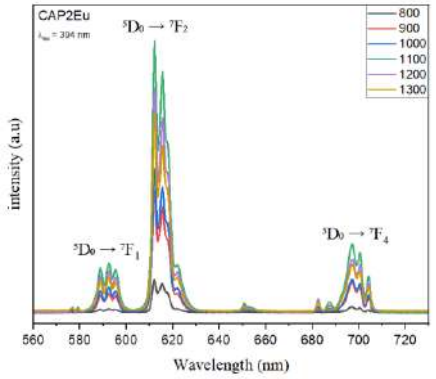
dưới 300 nm được cho là hấp thụ do quá trình chuyển điện tích (CTB) từ O^{2-} ($2P^6$) → Eu^{3+} ($4F^6$).



Hình 3: Phổ PLE của $Ca_9Al(PO_4)_7$:2mol%Eu^{3+} thiêu kết ở 1100 ^oC, giữ trong 5 giờ, trong không khí đo tại bước sóng 612 nm



Hình 4a: Phổ PL của $Ca_9Al(PO_4)_7$:2mol%Eu^{3+} thiêu kết ở 800 - 1300 ^oC, trong không khí, giữ trong 5 giờ được kích thích ở bước sóng 270 nm.



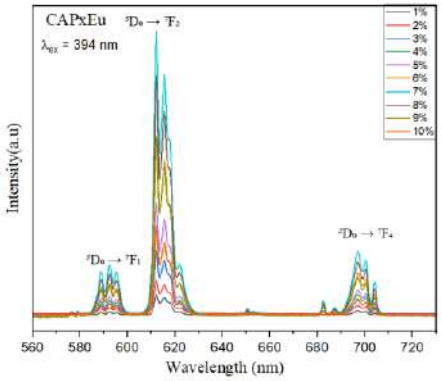
Hình 4b: Phổ PL của $Ca_9Al(PO_4)_7$:2mol%Eu^{3+} thiêu kết ở 800-1300 ^oC, trong không khí, giữ trong 5 giờ được kích thích ở bước sóng 394 nm

Nhiệt độ thiêu kết ảnh hưởng đến mức độ kết tinh của tinh thể cũng như khả năng thay thế của ion Eu^{3+} vào vị trí của ion Al^{3+} trong mạng tinh thể $Ca_9Al(PO_4)_7$:2mol%Eu^{3+}. Vì vậy, nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ đến tính chất quang là cần thiết. Phổ PL của mẫu $Ca_9Al(PO_4)_7$:2mol%Eu^{3+} thiêu kết ở 800-1300 ^oC, trong không khí, giữ trong 5 giờ được kích thích tại bước sóng 270 nm và 394 nm, đo trong khoảng 560 nm đến 730 nm, được trình bày ở Hình 4a, b.

Từ phổ PL cho thấy, tất cả các phổ phát xạ của các mẫu kích thích bởi hai bước sóng có vùng phát xạ giống nhau. Các đỉnh phát tại mạnh trong vùng 600 nm - 630 nm với đỉnh cực đại tại 612 nm được cho là các chuyển tiếp điện tử từ $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$.

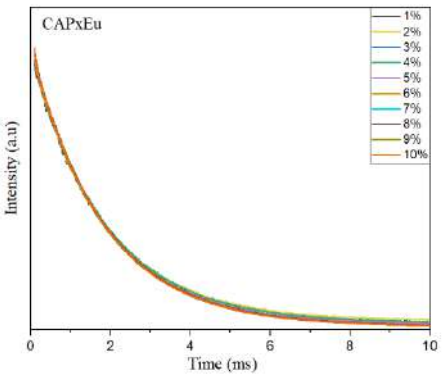
Các đỉnh phát xạ khác tại các vùng 573-580 nm, 580-600 nm, 640-660 nm, 675-710 nm, tương ứng với các chuyển tiếp điện tử từ $^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, $^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$, $^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ của ion Eu^{3+}. Quan sát các đỉnh phổ PL của các mẫu khi kích thích ở 270 nm và 394 nm cho thấy các đỉnh phát tại trong vùng 600-630 nm có sự khác biệt về cường độ. Cụ thể, các đỉnh phát xạ lớn hơn 612 nm khi kích thích tại 270 nm có xu hướng thấp hơn so với 394 nm. Nguyên nhân của sự khác biệt này được cho là khi kích thích qua CTB (270 nm), năng lượng từ mạng nền truyền xuống Eu^{3+}, quá trình này ưu tiên làm tăng cường độ các chuyển dời lưỡng cực điện ($^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$), vì nó nhạy với bất đối xứng và dao động mạng. Trong khi đó, nhiệt độ tăng từ 800 °C → 1100 °C, cường độ phát xạ tăng dần và đạt cực đại ở 1100 °C. Điều này, có thể được giải thích là do khi tăng nhiệt độ, vật liệu kết tinh tốt hơn, khuyết tật mạng giảm. Bên cạnh đó, ở 1100 °C Eu^{3+} thay thế Al^{3+} một cách hiệu quả, tạo điều kiện cho Eu^{3+} phát quang tốt nhất. Tiếp tục tăng nhiệt độ lên tới 1300 °C, cường độ PL giảm nhẹ. Sự suy giảm này có thể do khi nhiệt độ tăng, các hạt bột kết lại với nhau tạo thành các khối có kích thước lớn, tạo ra khuyết tật mới ở biên giữa các hạt nên làm giảm phát quang. Điều này hoàn toàn phù hợp với kết quả XRD.

Hình 5 là phổ PL của vật liệu $Ca_9Al(PO_4)_7$:xmol%Eu^{3+} (x = 1-10 mol%) thiêu kết ở 1100 °C trong không khí, giữ trong 5 giờ được kích thích ở bước sóng 394 nm. Kết quả từ Hình 5 cho thấy, hình dạng phổ PL của các mẫu không thay đổi. Tuy nhiên, cường độ của các đỉnh tăng dần từ 1-7 mol% và giảm dần khi lượng Eu^{3+} tiếp tục tăng. Nguyên nhân của sự suy giảm huỳnh quang này được cho là do hiện tượng dập tắt huỳnh quang do nồng độ.



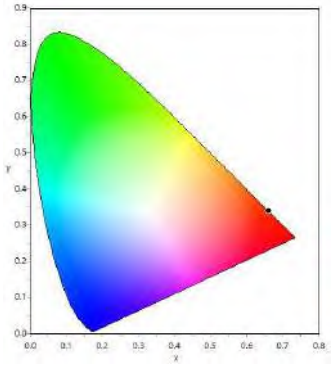
Hình 5: Phổ PL của vật liệu CAP:xmol%Eu (x = 1-10 mol%) thiêu kết ở 1100 °C trong không khí, giữ trong 5 giờ được kích thích ở bước sóng 394 nm

Hình 6 là các đường cong suy giảm huỳnh quang theo thời gian của các mẫu được pha tạp với nồng độ Eu^{3+} từ 1-10 mol%. Quan sát các đường cong phân suy giảm huỳnh quang của các mẫu cho thấy không có sự khác nhau nhiều giữa các mẫu. Kết quả phân tích cho thấy thời gian sống của điện tử của các mẫu xấp xỉ 1,8 ms. Điều đặc biệt này có thể là mạng nền $Ca_9Al(PO_4)_7$ có năng lượng phonon tương đối thấp nên khả năng kết cặp của đa phonon thấp nên xác suất sảy ra truyền năng lượng không bức xạ giữa các ion Eu^{3+} chưa đủ lớn để ảnh hưởng rõ rệt lên thời gian sống của điện tử khi pha tạp ở nồng độ từ 1-10 mol%.



Hình 6: Kết quả thời gian sống của các mẫu $Ca_9Al(PO_4)_7$:xmol%Eu^{3+} (x = 1-10 mol%) thiêu kết ở 1100 °C trong không khí, giữ trong 5 giờ được kích thích ở bức sóng 394 nm

Tọa độ sắc độ CIE của phosphor $Ca_9Al(PO_4)_7$:7mol%Eu^{3+} (λ_{ex} = 394 nm) được tính toán bằng phần mềm ColorCalculator (CIE 1931). Từ phổ huỳnh quang thu được có thể thấy, tọa độ của bột huỳnh quang $Ca_9Al(PO_4)_7$:7mol%Eu^{3+} là (0,6601; 0,3396) nằm trong vùng màu đỏ.



Hình 7: Tọa độ màu của $Ca_9Al(PO_4)_7$:7mol%Eu^{3+} thiêu kết 1100 °C trong không khí, giữ trong 5 giờ

KẾT LUẬN

Bằng phương pháp sol-gel kết hợp với thiêu kết nhiệt, bột huỳnh quang $Ca_9Al(PO_4)$:Eu đã được tổng hợp thành công. XRD cho thấy vật liệu có cấu trúc hexagonal với cấu trúc không gian R3C(161). Vật liệu hấp thụ ở hai vùng bước sóng, vùng phổ rộng dưới 300 nm và các đỉnh phổ hẹp từ 300-550 nm do chuyển dời của điện từ các mức sai hỏng do liên kết O^{2-} với Eu^{3+} và các mức năng lượng của Eu^{3+} trong mạng tinh thể $Ca_9Al(PO_4)$. Vật liệu phát xạ mạnh nhất ở đỉnh 612 nm, ngoài ra còn quan sát thấy các đỉnh phát xạ với cường độ yếu hơn ở 592 nm và 696 nm. Mẫu cho cường độ huỳnh quang và kích thích huỳnh quang cao nhất là $Ca_9Al(PO_4)_7$:7mol%Eu^{3+} khi được thiêu kết nhiệt ở 1100 ^oC. Các kết quả nhận được chỉ ra rằng $Ca_9Al(PO_4)$:Eu^{3+} tổng hợp bằng phương pháp sol-gel có khả năng ứng dụng trong hiển thị dấu vân tay chìm.

Tài liệu tham khảo

1. S. Kaur, H. Kaur, A.S. Rao, G.V. Prakash, Physica B Condens. Matter, 690, 416224 (2024).
2. A.S. Priya, A. Joseph, D. Vijayan, A.A. Mohan, S. Solomon, P. Kumar, Mater. Res. Bull., 194, 113764 (2025).
3. T. Rowse, Res. Rev. J. Pharm. Nanotechnol., 12, 3 (2024).
4. R. Pazik, K. Zawisza, A. Watras, K. Maleszka-Bagińska, P. Boutinaud, R. Mahiou, P. J. Deren, Mater. Res. Bull., 48, 337 (2012).
5. R.M. Yerojwar, N.S. Kokode, C.M. Nandanwar, Int. J. Sci. Res. Sci. Technol., 9, 410 (2022).

NGHIÊN CỨU, CHẾ TẠO VÀ KHẢO SÁT ĐẶC TRƯNG I-V CỦA BÓNG BÁN DẪN MÀNG MỎNG (TFT), SỬ DỤNG CHO THIẾT LẬP BỘ QUY TRÌNH THIẾT KẾ CẢM BIẾN ẢNH NHIỆT SỬ DỤNG TFT

Lê Phạm Ngọc Lâm[1,*], Nguyễn Đức Thành, Vũ Hoàng Việt, Trần Thế Vinh, Nguyễn Trần Thuật[1,2]

[1]Trung tâm Nano và Năng lượng, Khoa Vật lý, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội
[2]Viện Bán dẫn và Vật liệu tiên tiến, Công viên Công nghệ cao và Đổi mới sáng tạo, Đại học Quốc gia Hà Nội

*Email: lephamngoclam_t66@hus.edu.vn

Tóm tắt:

Ngày nay, việc chế tạo và sử dụng bóng bán dẫn màng mỏng (TFT-thin film transitor) trên nền đế kính đã trở nên phổ biến và được ứng dụng rộng rãi, điển hình nhất như TFT được sử dụng trong công nghệ màn hình tinh thể lỏng (TFT LCDs) và các loại cảm biến. Trong nghiên cứu này, transistor màng mỏng với điện cực molypdenum và kênh dẫn silicon vô định hình được nghiên cứu chế tạo trên đế kính bằng các kỹ thuật như phún xạ và quang khắc với các kích thước khác nhau về độ dài rộng của kênh dẫn. Kết quả khảo sát đặc trưng dòng - thế của linh kiện đã chế tạo thể hiện được đầy đủ các vùng hoạt động của một transistor màng mỏng. Việc làm chủ việc chế tạo và khảo sát tính chất của TFT trong nghiên cứu này hướng tới xây dựng một bộ thông số mô hình điện tử TFT phục vụ việc thiết lập bộ công cụ cho mô phỏng, thiết kế, chế tạo các cảm biến ảnh nhiệt sử dụng TFT thay cho vi mạch tích hợp (CMOS) truyền thống, mở ra hướng đi mới trong việc giảm giá thành chế tạo cảm biến ảnh và sự phụ thuộc vào các quy trình chế tạo CMOS phức tạp.

Từ khóa: Bóng bán dẫn màng mỏng-TFT, silicon vô định hình, CMOS.

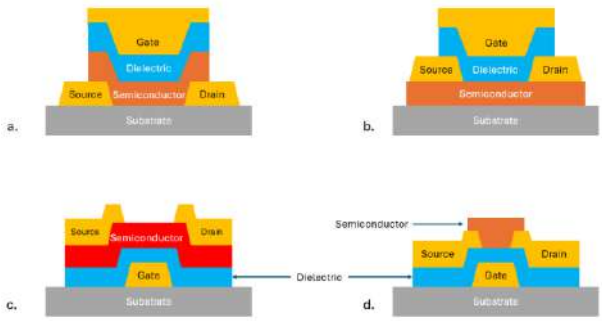
GIỚI THIỆU

Transistor màng mỏng (TFT) là một loại transistor hiệu ứng trường được sử dụng rộng rãi trong công nghệ màn hình tinh thể lỏng ma trận động (AMLCD) với khả năng tạo ra hình ảnh chất lượng cao và thời gian phản hồi nhanh [1]. Ngoài ra transistor màng mỏng còn được ứng dụng trong nhiều loại cảm biến, bao gồm cảm biến nhiệt [2], cảm biến khí [3] và cảm biến sinh học [4].

TFT có bốn loại cấu trúc cơ bản, tuỳ thuộc vào cách bố trí các lớp điện cực và bán dẫn, bao gồm staggered top gate (Hình 1a), coplanar top gate (Hình 1b), staggered bottom gate (Hình 1c) và coplanar bottom gate (Hình 1d). Các TFT có cùng vật liệu cấu thành các lớp nhưng có cấu trúc khác nhau thể hiện tính chất khác nhau [5].

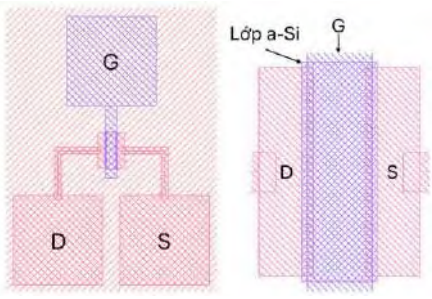
Silicon (Si) là vật liệu bán dẫn phổ biến ứng dụng rộng rãi trong mạch tích hợp, hệ thống vi cơ điện tử (MEMS), pin mặt trời, màn hình phẳng,… Silicon có một số đặc điểm nổi bật về tính bán dẫn như độ rộng vùng cấm tương đối lớn (1,12 eV) giúp giảm nhiễu nhiệt, cùng với đó thông qua việc pha tạp, điện trở suất của vật liệu có thể được điều chỉnh trên một dải rộng từ 10000 Ω.cm đến 0,0001 Ω.cm [6].

Mặc dù độ linh động hạt tải trong cấu trúc silicon vô định hình (a-Si) thấp hơn so với silicon đa tinh thể, tuy nhiên quy trình chế tạo TFT kênh dẫn a-Si lại đơn giản hơn và có chi phí thấp hơn. Vì lý do trên, trong nghiên cứu này, vật liệu a-Si đã được lựa chọn làm kênh dẫn cho TFT ứng dụng trong cảm biến ảnh nhiệt.



Hình 1: Các cấu trúc cơ bản của transistor màng mỏng

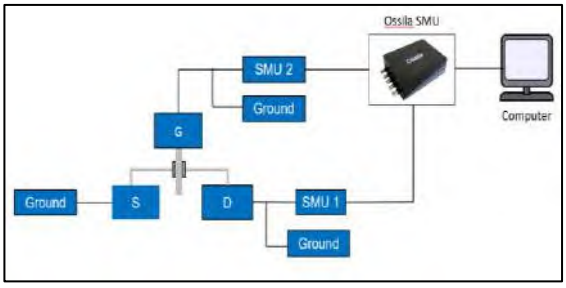
THỰC NGHIỆM



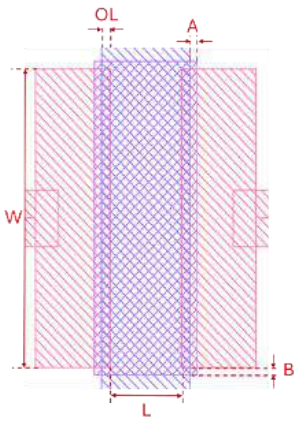
Hình 2: Hình ảnh thiết kế mặt bằng của transistor màng mỏng bằng phần mềm Klayout

Transistor màng mỏng kênh dẫn silicon vô định hình (a-Si) được chế tạo theo cấu trúc staggered bottom gate. Lớp điện cực cổng (G) Mo được tạo hình trên đế kính, kế đến là lớp cách điện Si_3N_4, lớp bán dẫn a-Si làm kênh dẫn của linh kiện, cuối cùng tạo hình các điện cực nguồn (S) và máng (D) bằng vật liệu Mo tương tự như điện cực cổng.

Transistor màng mỏng sau khi chế tạo sẽ được đánh giá đặc trưng dòng - thế bằng hệ đo bốn điểm Cascade MPS150 kết nối với nguồn Ossila X200 và phần mềm Ossila I-V curve trên máy tính, được thể hiện bằng sơ đồ như Hình 4.



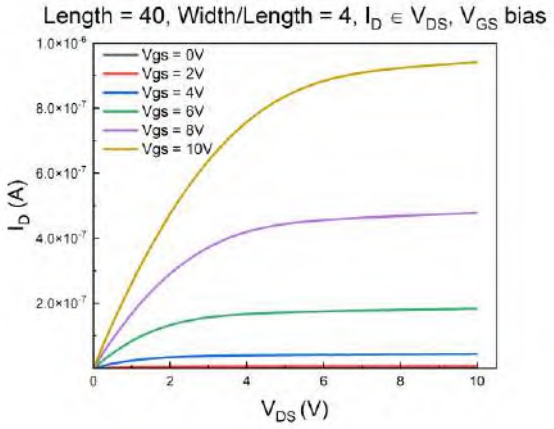
Hình 3: Sơ đồ hệ đo đặc trưng dòng - thế của transistor màng mỏng



Hình 4: Các kích thước được khảo sát của transistor màng mỏng

Trên mỗi linh kiện, tiến hành đo hai đặc trưng dòng - thế: sự phụ thuộc giữa dòng điện qua transistor vào điện áp đặt vào cực cổng (I_D - V_{GS}) với giá trị điện áp giữa cực máng và cực nguồn (V_{DS}) cố định và sự phụ thuộc giữa dòng điện qua transistor vào điện áp đặt vào cực máng (I_D - V_{DS}) khi V_{GS} cố định. Đối với đặc trưng I_D - V_{GS}, đặt nguồn $V_{DS} = 10$ V cố định và quét nguồn V_{GS} từ -10 V đến 10 V, ghi nhận giá trị I_D tương ứng. Đối với đặc trưng I_D - V_{DS}, đặt nguồn V_{GS} cố định lần lượt ở các giá trị 0, 2 V, 4 V, 6 V, 8 V và 10 V và quét nguồn V_{DS} từ 0 đến 10 V, ghi nhận giá trị I_D tương ứng.

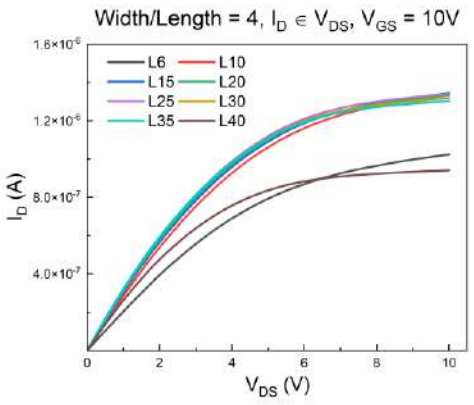
Trên phiến kính, tiến hành khảo sát đường đặc trưng dòng - thế của dãy các transistor màng mỏng có kích thước kênh dẫn khác nhau, bao gồm: các TFT có cùng tỷ lệ chiều rộng/chiều dài (W/L), các TFT có tỷ lệ W/L khác nhau, các TFT thay đổi độ chồng lấn giữa lớp bán dẫn và cực cổng (kích thước A), giữa lớp bán dẫn với các cực nguồn và máng (kích thước B), giữa cực cổng với các cực nguồn và máng (kích thước OL). Các kích thước trên được minh hoạ trong Hình 5.



Hình 5: Đặc trưng I_D - V_{DS} của TFT có kênh dẫn chiều dài 40 µm, chiều rộng 160 µm

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

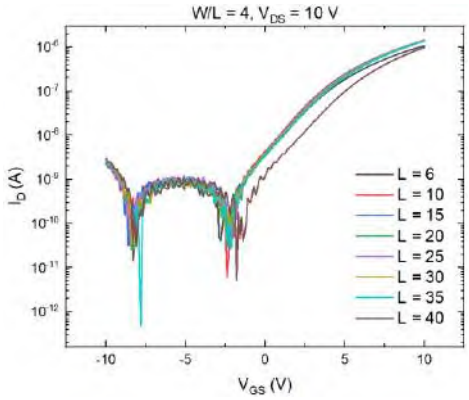
Kết quả đo đường đặc trưng I_D - V_{DS} của các transistor màng mỏng khác nhau ở các giá trị V_{GS} khác nhau đều thể hiện đầy đủ ba vùng hoạt động của transistor hiệu ứng trường: vùng ngắt, vùng tuyến tính và vùng bão hoà. Linh kiện được chế tạo đều hoạt động đúng như tính chất của một transistor kênh dẫn loại n.



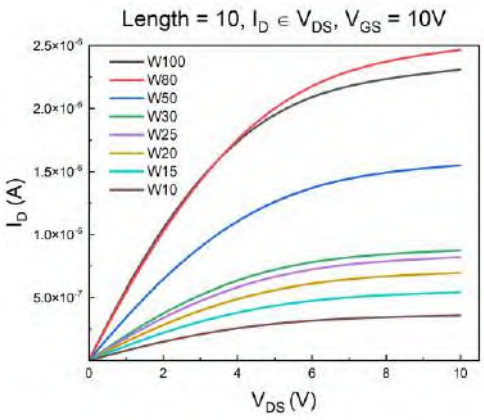
Hình 6: Đặc trưng I_D - V_{DS} của các transistor màng mỏng khác nhau tại $V_{GS} = 10$ V

Kết quả khảo sát đường đặc trưng I_D - V_{DS} của các TFT khác nhau có cùng tỷ lệ chiều rộng/chiều dài (W/L) bằng 4 khi đặt hiệu điện thế $V_{GS} = 4$ V cố định được thể hiện trong Hình 6. Ngoại trừ hai TFT có $L = 6$ µm và $L = 40$ µm có dòng thấp hơn, các TFT còn lại đều có đường đặc trưng I_D - V_{DS} tương đương nhau, phù hợp với công thức tính dòng điện qua transistor không đổi khi thay đổi chiều dài và chiều rộng kênh dẫn sao cho tỷ lệ hai kích thước trên không đổi.

Kết quả khảo sát đường đặc trưng I_D - V_{GS} khi cố định $V_{DS} = 10$ V được thể hiện trong Hình 7, với tỷ số dòng điện khi transistor ở trạng thái có kênh dẫn trên dòng điện ở trạng thái không có kênh dẫn vào khoảng 10^3.

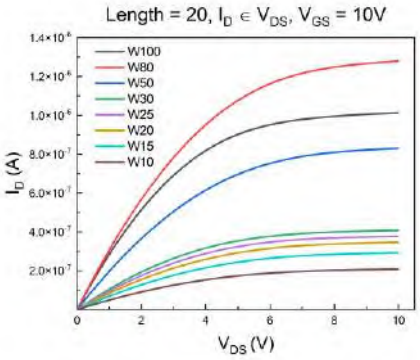


Hình 7: Đặc trưng I_D - V_{GS} của các transistor màng mỏng khác nhau, có cùng tỷ lệ chiều rộng/chiều dài



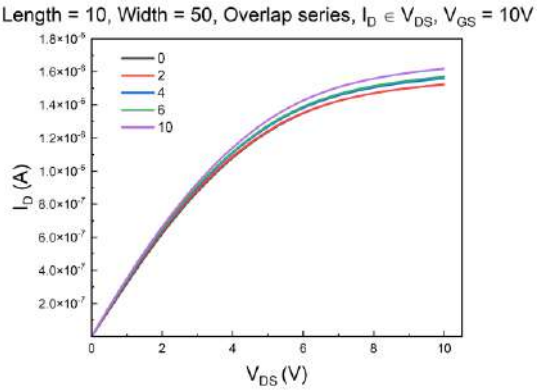
Hình 8: Đặc trưng I_D - V_{DS} của các transistor màng mỏng cùng chiều dài kênh $L = 10$ µm tại $V_{GS} = 10$ V

Tiếp theo, khảo sát tính chất điện của hai dãy transistor màng mỏng có độ dài kênh dẫn 10 µm và 20 µm, trong mỗi dãy thay đổi chiều rộng kênh dẫn từ 10 µm đến 100 µm. Kết quả so sánh đường đặc trưng I_D - V_{DS} của các TFT có cùng chiều dài kênh L được thể hiện trong Hình 8 và Hình 9. Khi so sánh đặc trưng I_D - V_{DS} của các TFT có cùng chiều dài kênh dẫn tại $V_{GS} = 10$ V ở cả hai dãy $L = 10$ µm và $L = 20$ µm nhận thấy rằng khi chiều rộng kênh dẫn tăng, dòng điện cũng tăng theo đúng quy luật ngoại trừ linh kiện có chiều rộng $W = 100$ µm có dòng thấp hơn linh kiện có chiều rộng $W = 80$ µm.



Hình 9: Đặc trưng I_D - V_{DS} của các transistor màng mỏng cùng chiều dài kênh $L = 20$ µm tại $V_{GS} = 10$ V

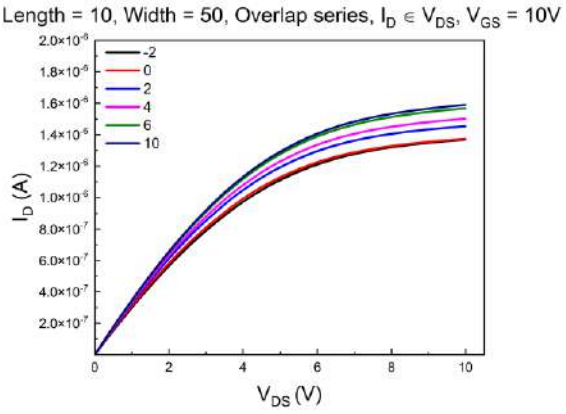
Các TFT để khảo sát đặc trưng dòng - thế khi thay đổi độ chồng lấn giữa lớp bán dẫn và cực cổng (kích thước A) có chiều rộng kênh dẫn $W = 50$ µm, chiều dài kênh dẫn $L = 10$ µm, kích thước A thay đổi từ -2 µm đến 10 µm (TFT có -2 µm không đo được). Theo kết quả đo được, đặc trưng dòng - thế không có sự thay đổi đáng kể nào khi thay đổi A, thay đổi giữa các TFT cũng mang tính ngẫu nhiên, không theo quy luật cụ thể khi A tăng (Hình 10).



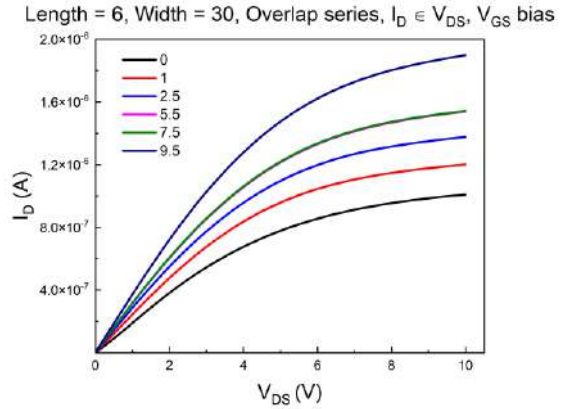
Hình 10: Đặc trưng I_D - V_{DS} của các transistor màng mỏng có $W = 50$ µm, $L = 10$ µm, thay đổi độ chồng lấn giữa lớp bán dẫn và cực cổng tại $V_{GS} = 10$ V

Các TFT để khảo sát đặc trưng dòng - thế khi thay đổi độ chồng lấn giữa lớp bán dẫn với các cực nguồn và máng (kích thước B) có chiều rộng kênh dẫn $W = 50$ µm, chiều dài kênh dẫn $L = 10$ µm, kích thước B thay đổi từ -2 µm đến 10 µm. Theo kết quả đo được, khi B tăng thì dòng đi qua TFT cũng

tăng, tại $V_{DS} = 10\,V, V_{GS} = 10\,V$, độ chênh lệch dòng I_D giữa TFT có $B = 10\,\mu m$ (dòng lớn nhất) và TFT có $B = -2\,\mu m$ (dòng nhỏ nhất) vào khoảng 0.22×10^{-6} A (Hình 11).



Hình 11: Đặc trưng I_D - V_{DS} của các transistor màng mỏng có $W = 50\ \mu m, L = 10\ \mu m$, thay đổi độ chồng lấn giữa lớp bán dẫn với các cực nguồn và máng tại $V_{GS} = 10\ V$



Hình 12: Đặc trưng I_D - V_{DS} của các transistor màng mỏng có $W = 50\ \mu m, L = 10\ \mu m$, thay đổi độ chồng lấn giữa cực cổng với các cực nguồn và máng tại $V_{GS} = 10\ V$

Các TFT để khảo sát đặc trưng dòng - thế khi thay đổi độ chồng lấn giữa cực cổng với các cực nguồn và máng (kích thước OL) có chiều rộng kênh dẫn $W = 30\,\mu m$, chiều dài kênh dẫn $L = 6\,\mu m$, kích thước OL thay đổi từ 0 đến 9,5 µm. Dòng qua TFT tăng rõ rệt khi tăng độ chồng lấn OL (kết quả đo I_D - V_{DS} của TFT có $OL = 5{,}5\,\mu m$ và $OL = 7{,}5\,\mu m$ gần tương đương nhau). Tại $V_{DS} = 10\,V$, $V_{GS} = 10\,V$, độ chênh lệch dòng I_D giữa TFT có OL= 9,5 µm (dòng lớn nhất) và TFT có $OL = 0$ (dòng nhỏ nhất) là gần 2 lần, vào khoảng $0{,}89 \times 10^{-6}$ A (Hình 12).

KẾT LUẬN

Transistor màng mỏng kênh dẫn silicon vô định hình, điện cực Mo đã được chế tạo thành công trên đế kính. Các kết quả khảo sát đường đặc trưng dòng - thế của các TFT cho thấy linh kiện đã chế tạo có đặc tính của transistor hiệu ứng trường kênh dẫn loại n. Về cơ bản, khi thay đổi kích thước kênh dẫn của các TFT, sự thay đổi của dòng đi qua linh kiện tuân theo đúng quy luật vật lý, bên cạnh đó, nghiên cứu cũng đã đưa ra kết luận về tác động của các cấu hình chồng lấn giữa các lớp vật liệu khác nhau lên đường đặc trưng dòng - thế. Các thông số cơ bản để đánh giá linh kiện TFT như độ linh động hiệu ứng trường (μ_{FE}), độ dốc dưới ngưỡng (SS), điện áp ngưỡng (V_{TH}), I_{ON}/I_{OFF} sẽ được khảo sát trong tương lai. Kết quả nghiên cứu có thể được sử dụng để xây dựng bộ thiết kế quy trình cho TFT để mô phỏng chế tạo cảm biến ảnh nhiệt sử dụng linh kiện này.

Lời cảm ơn: Công trình này được thực hiện với sự hỗ trợ về học thuật và tài chính từ đề tài mã số QG.24.89 thuộc Chương trình nghiên cứu trọng điểm cấp ĐHQGHN, chủ trì bởi trường ĐHKHTN-ĐHQGHN.

Tài liệu tham khảo

1. J. Chen, W. Cranton, M. Fihn, Handbook of Visual Display Technology, Springer, Berlin-Heidelberg, 599-626 (2012).
2. A. Nakashima, Y. Sagawa, M. Kimura, IEEE Sens. J., 11, 4, 995-998 (2011).
3. M.C. Pereira, M.J. Martins, O. Bonnaud, Elektronika ir Elektrotechnika, 89, 1, 39-44 (2009).
4. J. Lee, et al., IEEE Sens. J., 21, 1, 178-184 (2020).
5. S.O., et al., IEEE Electron Device Lett., 35, 10, 1037-1039 (2014).
6. S. Franssila, Introduction to Microfabrication, Wiley, Chichester (2010).

NGHIÊN CỨU CẢI THIỆN ĐIỆN TRỞ TIẾP XÚC GIỮA CÁC DÂY NANO BẠC

Lưu Bá Hoàng Anh[1], Nguyễn Thị Hồng Nhung[1], Nguyễn Thị Thu Hiền[2], Phạm Anh Tuân[2], Trần Quốc Hoàn[3], Nguyễn Đăng Tuyên[1], Nguyễn Duy Cường[1,*]

[1]Khoa Vật liệu Điện tử và Linh Kiện, Trường Vật liệu, Đại học Bách khoa Hà Nội, Số 01 Đại Cồ Việt, Bạch Mai, Hà Nội
[2]Khoa Kỹ thuật điện, Trường Đại học Điện lực, Số 235 Hoàng Quốc Việt, Nghĩa Đô, Hà Nội
[3]Khoa Điều khiển và Tự động hóa, Trường Đại học Điện lực, Số 235 Hoàng Quốc Việt, Nghĩa Đô, Hà Nội

*Email: cuong.nguyenduy@hust.edu.vn

Tóm tắt:

Trong nghiên cứu này, điện trở tiếp xúc giữa các dây nano bạc (AgNWs) đã được cải thiện đáng kể bằng cách phủ một lớp vật liệu tin dioxide (SnO_2) thông qua phương pháp lắng đọng từng lớp nguyên tử (ALD) với chu kì lắng đọng khác nhau ở điều kiện áp suất khí quyển. Điện cực dẫn điện trong suốt AgNWs (TCE AgNWs) có độ truyền qua cao đã được chế tạo thành công bằng phương pháp in gạt với số lần in gạt tối ưu là 3 lần. Sau khi lắng đọng SnO_2, điện trở tiếp xúc giữa các dây giảm mạnh do diện tích tiếp xúc giữa các dây tăng lên. Mẫu TCE tốt nhất thu được tại chu kì lắng đọng là 200 chu kỳ. Cụ thể, điện trở bề mặt của TCE đã giảm mạnh từ 210,89 Ω/ cm^2 xuống còn 35,42 Ω/cm^2. Trong khi độ truyền qua chỉ giảm từ khoảng 96,57 % xuống 87,25 %. Từ những kết quả thu được cho thấy điện cực AgNWs sau khi lắng đọng lớp vật liệu SnO_2, điện trở tiếp xúc giữa các dây đã được cải thiện đáng kể, cho thấy chúng có tiềm năng lớn trong các ứng dụng làm điện cực dẫn điện trong suốt, pin mặt trời linh hoạt, màn hình LCD,...

Từ khóa: Dây nano bạc, tin dioxide, điện trở bề mặt, độ truyền qua, điện cực trong suốt.

GIỚI THIỆU

Hiện nay, điện cực dẫn điện trong suốt (TCE) được sử dụng rộng rãi trong các thiết bị quang điện như pin mặt trời, màn hình hiển thị tinh thể lỏng [1], diode hữu cơ [2] và cảm biến [3]. Trong đó, TCE truyền thống như indium tin oxide (ITO) vẫn chiếm thị phần lớn nhờ độ dẫn điện tốt và độ truyền qua cao. Tuy nhiên, vật liệu ITO tồn tại một số nhược điểm như sau: (i) Khả năng truyền qua trong vùng hồng ngoại thấp do tần số plasmon của vật liệu [4]; (ii) Chi phí cao và độ khan hiếm của nguyên tố indium [5]; (iii) nguyên tố indium khá giòn, dễ nứt vỡ khi bị uốn cong nên không phù hợp cho các ứng dụng yêu cầu độ linh hoạt cao [6].

Trong những năm gần đây, dây nano bạc (AgNWs) đã nổi lên như một ứng viên tiềm năng để thay thế ITO nhờ những ưu điểm vượt trội: độ dẫn điện tốt, độ truyền qua cao và quy trình tổng hợp đơn giản [7]. Đặc biệt, AgNWs có độ linh hoạt cơ học cao, có thể uốn cong mà vẫn duy trì độ dẫn điện tốt, một lợi thế quan trọng so với điện cực ITO vốn giòn và dễ vỡ khi chịu ứng suất cơ học [8]. Tuy nhiên, mạng AgNWs cũng tồn tại những nhược điểm như độ bám dính kém, độ ổn định kém và điện trở bề mặt cao [9]. Thứ nhất, độ bám dính kém là do sự không tương thích giữa mặt vật lý và hóa học giữa kim loại bạc và đế thủy tinh, do đó chúng được liên kết với nhau chủ yếu bởi lực Van der Waals [10]. Thứ 2, độ ổn định của AgNWs kém, dễ bị oxy hoá do diện tích bề mặt AgNWs lớn khi ở cấp độ nano. Khi đó, AgNWs dễ dàng phản ứng với nguyên tử oxygen, hydrogen sulfide và carbonyl sulfide trong không khí, tạo ra các hạt bạc sulfua làm giảm độ ổn định của điện cực AgNWs [11]. Cuối cùng, điện trở tiếp xúc tại mối nối giữa các dây nano cao vì diện tích tiếp xúc giữa chúng nhỏ làm tăng điện trở tổng thể của mạng lưới AgNWs. Hơn nữa, điện trở tiếp xúc cao dẫn đến hiện tượng gia nhiệt Joule có xu hướng tập trung tại các điểm tiếp xúc, từ đó làm giảm tuổi thọ của mạng AgNWs [12]. Vì vậy, việc khắc phục những vấn đề này sẽ giúp nâng cao độ dẫn điện và độ ổn định của mạng AgNWs.

Để cải thiện những nhược điểm trên, một hướng tiếp cận hiệu quả là lắng đọng lên trên mạng lưới AgNWs một lớp vật liệu oxit trong suốt nhằm tăng diện tích tiếp xúc và bảo vệ dây nano [9]. Trong đó, các oxit kim loại như ZnO [13], TiO_2 [14], Al_2O_3 [15] đã được nghiên cứu và cho thấy sự cải thiện đáng kể về độ bám, độ ổn định nhiệt và điện của mạng lưới AgNWs, trong khi độ truyền sáng quang học giảm không đáng kể. Tuy nhiên, nhược điểm của ZnO là kém bền trong môi trường ẩm, đặc biệt ở cấp độ nano [9]. Trong nghiên cứu này, chúng tôi tiến hành lắng đọng lớp vật liệu tin dioxide (SnO_2) bằng phương pháp lắng đọng lớp nguyên tử (ALD) ở điều kiện áp suất khí quyển lên điện cực AgNWs

(AgNWs/SnO_2). Kết quả thu được cho thấy với việc lắng đọng SnO_2, điện trở bề mặt và độ bám dính được cải thiện đáng kể.

THỰC NGHIỆM

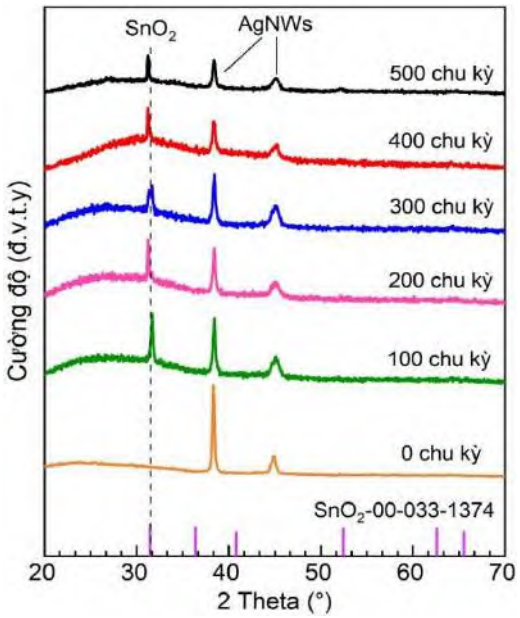
Tổng hợp dây nano bạc: Trong nghiên cứu này, AgNWs được tổng hợp bằng phương pháp polyol. Đầu tiên, $AgNO_3$ được hòa tan trong 500 mL dung dịch ethylene glycol (EG) với nồng độ 0,25 M. NaCl và KBr được hòa tan trong 20 mL EG để thu được dung dịch muối có nồng độ 0,25 M. Tiếp theo, 2 g PVP được hòa tan trong bình 3 cổ tại nhiệt độ 110 °C kèm khuấy từ. Bình 3 cổ được nối với ống sinh hàn nhằm hạn chế sự bay hơi của dung dịch. Khí nitrogen được bơm liên tục vào bình để môi trường phản ứng xảy ra trong điều kiện khí trơ. Sau khi PVP tan hoàn toàn, cho từ từ NaCl và KBr với tỉ lệ mol 2:1 vào bình ba cổ. Sau 15 phút, 40 mL dung dịch $AgNO_3$ được bơm từ từ vào bình. Sau đó, tăng nhiệt độ lên 160 °C và tắt khuấy từ để quá trình hình thành dây nano bạc được diễn ra. Dây nano bạc sau phản ứng được lọc rửa 3 lần với IPA và acetone theo tỷ lệ 1:1 bằng máy quay ly tâm. Cuối cùng, sản phẩm AgNWs thu được được phân tán trong IPA.

Chế tạo điện cực AgNWs: Đầu tiên, các tấm lam kính với kích thước 76×26 mm được rửa sạch bằng chất tẩy rửa, rung siêu âm lần lượt trong acetone và nước cất, rồi xịt khô bằng khí nitrogen. Sau khi tổng hợp AgNWs thành công, dung dịch mực in AgNWs được chuẩn bị với nồng độ 15 mg/mL trong dung môi IPA. Dung dịch mực in được phủ lên lam kính với số lần tối ưu là 3 lần bằng phương pháp in gạt. Sau đó, lam kính phủ AgNWs được sấy khô trên tấm nóng tại 70 °C, thu được điện cực AgNWs.

Lắng đọng lớp vật liệu SnO_2 trên điện cực AgNWs: Sau khi chế tạo thành công các tấm điện cực AgNWs, vật liệu SnO_2 với số chu kì khác nhau: 0, 100, 200, 300, 400 và 500 được phủ lên điện cực thông qua phương pháp lắng đọng lớp nguyên tử tại điều kiện áp suất khí quyển trong môi trường không khí ở nhiệt độ 240 °C. Các tiền chất sử dụng cho quá trình ALD lắng đọng SnO_2 là thiếc (II) acetylacetonate và nước.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

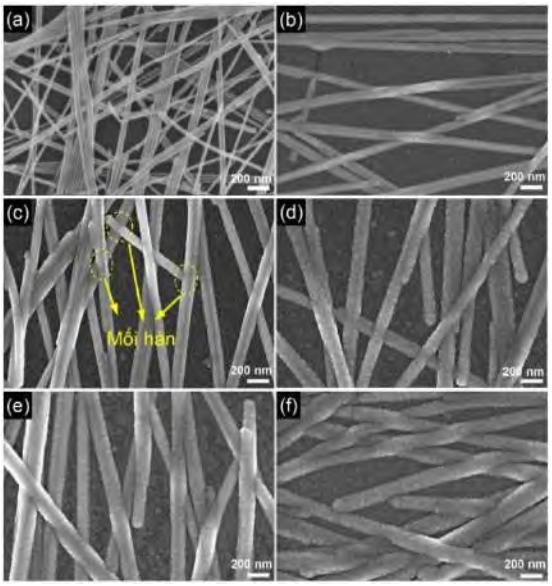
Hình 1 trình bày giản đồ nhiễu xạ XRD của các điện cực AgNWs/SnO_2 với số chu kỳ lắng đọng SnO_2 khác nhau là 0, 100, 200, 300, 400 và 500 chu kỳ. Tất cả các mẫu thu được đều thể hiện hai đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của AgNWs tại góc nhiễu xạ 2θ = 38,1º và 44,3º, tương ứng với các mặt tinh thể (111) và (200) của bạc (ICSD 98-004-4387). Ngoài ra, quan sát thấy đỉnh đặc trưng của SnO_2 tại góc khoảng 31,5º tương ứng với mặt mạng tinh thể (111) (ICSD 00-033-1374) đối với tất cả các mẫu. Đáng chú ý, không xuất hiện các đỉnh tạp của oxit bạc cho thấy tất cả sản phẩm AgNWs thu được độ tinh khiết cao. Khi chu kì lắng đọng tăng, đỉnh nhiễu xạ của SnO_2 có xu hướng dịch sang bên trái. Điều này là do sự khuếch tán nguyên tử bạc vào mạng tinh thể SnO_2. Khi thời gian lắng đọng SnO_2 tăng thì nguyên tử bạc khuếch tán vào càng nhiều dẫn đến hằng số mạng tinh thể SnO_2 càng tăng. Hơn nữa, các mẫu cho thấy sự suy giảm cường độ đỉnh nhiễu xạ khi tăng số chu kỳ ALD do bề dày lớp vô định hình SnO_2 tăng. Thực tế, các nghiên cứu đã chỉ ra rằng màng SnO_2 lắng đọng bằng ALD tại điều kiện khí quyển thường không kết tinh hoàn toàn hoặc chỉ kết tinh một phần rất nhỏ và hầu như ở trạng thái vô định hình ngay sau quá trình lắng đọng [16].



Hình 1. Kết quả XRD của AgNWs/SnO_2 với số chu kỳ khác nhau (0, 100, 200, 300, 400, 500 chu kỳ)

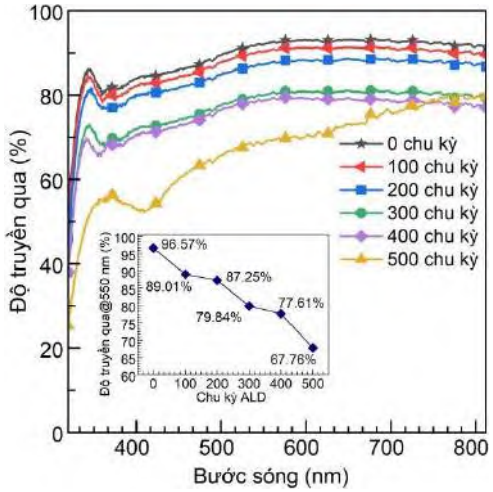
Hình 2 trình bày hình thái của AgNWs/SnO_2 với các chu kì lắng đọng khác nhau lần lượt là: 0, 100, 200, 300, 400 và 500 chu kỳ. Khi chưa lắng đọng lớp SnO_2, dây có đường kính tương đối nhỏ trong khoảng từ 25-30 nm. Sau khi lắng đọng SnO_2 với số chu kỳ 100 và 200 (Hình 2(b), (c)), đường kính dây nano tăng nhẹ do hình thành lớp SnO_2 mỏng bao bọc dọc theo chiều dài của dây. Tuy nhiên, khi lắng đọng với chu kỳ trên 200 (Hình 2(d)-(f)), bề dày dây tăng lên đáng kể do bề dày của lớp SnO_2 tăng. Vì vậy, số chu kì tối ưu trong khoảng từ 100-200 chu

kỳ. Việc lắng đọng lớp SnO_2 giúp điện cực AgNWs tăng tính chất quang điện và độ ổn định do SnO_2 có độ ổn định cơ học, nhiệt và hóa học cao [9]. Nó đóng vai trò như một hàng rào bảo vệ AgNWs khỏi sự oxy hóa và các tác nhân ăn mòn đến lõi Ag, giúp tăng sự ổn định hóa học của AgNWs. Đáng chú ý, lớp vật liệu SnO_2 còn giúp tăng diện tích tiếp xúc giữa các dây nano bạc thông qua việc "hàn" các điểm tiếp xúc của các dây bạc. Từ đó, cải thiện đáng kể khả năng dẫn điện hay giảm điện trở tổng thể của mạng lưới AgNWs. Ngoài ra, lớp SnO_2 góp phần tăng độ bám dính giữa các dây nano bạc và đế kính. Trong quá trình ALD, SnO_2 không chỉ lắng đọng trên bề mặt dây mà còn lắng đọng trên bề mặt đế kính (Hình 2). Nhờ đó, liên kết hóa học chặt chẽ giữa lớp SnO_2 bám trên đế kính và lớp SnO_2 phủ trên AgNWs giúp nâng cao độ bám dính của mạng AgNWs với bề mặt đế.

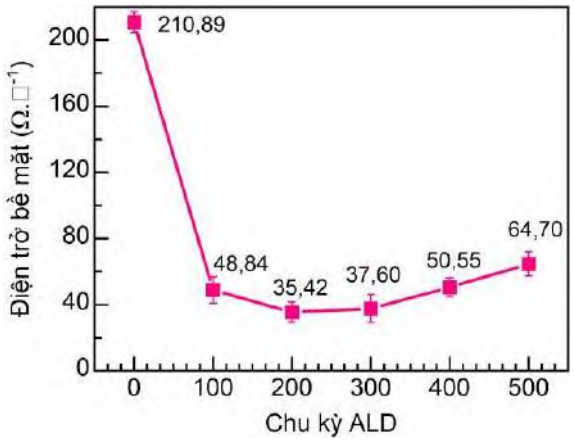


Hình 2. Ảnh SEM của AgNWs/SnO_2 với số chu kỳ khác nhau: 0 (a), 100 (b), 200 (c), 300 (d), 400 (e), 500 (f) chu kỳ lắng đọng

Hình 3 trình bày phổ truyền qua các mẫu điện cực AgNWs/SnO_2 với số chu kỳ lắng đọng SnO_2 khác nhau lần lượt là 0, 100, 200, 300, 400 và 500 chu kỳ (không tính đến đóng góp của đế kính). Khi số chu kỳ lắng đọng tăng, độ truyền qua tại bước sóng 550 nm có xu hướng giảm. Cụ thể, ở các mẫu có chu kỳ lắng đọng nhỏ 0, 100, 200, độ truyền qua giảm với giá trị độ truyền qua của các mẫu là 96,57 %; 89,01 %; 87,25 %. Tuy nhiên, độ truyền qua giảm mạnh ứng với chu kỳ lắng đọng từ 300-500. Sự suy giảm về độ truyền qua là do đường kính dây nano tăng và sự lắng đọng của vật liệu SnO_2 lên trên bề mặt đế kính. Ngoài ra, tổn thất độ truyền qua còn do đặc tính hấp thụ của vật liệu SnO_2. Như vậy, đối với lớp màng mỏng SnO_2 hầu như không ảnh hưởng đến độ truyền qua của điện cực. Ngược lại, lớp SnO_2 với độ dày lớn (số chu kỳ ALD lớn) làm độ truyền qua giảm rõ rệt. Bên cạnh đó, tại vùng bước sóng khoảng 350-450 nm, quan sát thấy sự suy giảm độ truyền qua của các mẫu, nguyên nhân được cho là do sự cộng hưởng plasmon bề mặt.



Hình 3. Phổ truyền qua các mẫu TCE AgNWs/SnO_2 với số chu kỳ lắng đọng khác nhau



Hình 4. Điện trở bề mặt các mẫu TCE AgNWs/SnO_2 với số chu kỳ lắng đọng khác nhau

Hình 4 minh hoạ mối quan hệ giữa điện trở bề mặt và số chu kỳ lắng đọng SnO_2 khác nhau là 0, 100, 200, 300, 400 và 500. Ban đầu, điện trở bề mặt của mạng lưới AgNWs cao do tiếp xúc giữa hai dây nano bạc rất nhỏ. Do đó, các điểm tiếp xúc đóng vai trò như những rào cản đối với sự di chuyển của điện tử [17]. Sau khi lắng đọng SnO_2, lớp vật liệu SnO_2 giúp "hàn" các điểm tiếp xúc của các dây (Hình 2) làm tăng diện tích tiếp xúc giữa các dây. Nhờ đó, quá trình vận chuyển electron qua các dây

nano trở nên thuận lợi hơn. Cụ thể, điện trở bề mặt giảm mạnh từ 210,89 Ω/cm^2 xuống 35,42 Ω/cm^2 khi chu kỳ lắng đọng là 200 chu kỳ. Tuy nhiên, khi chu kì lắng đọng tăng từ 300-500, điện trở bề mặt có xu hướng tăng trở lại. Nguyên nhân là do đặc tính cách điện của vật liệu SnO_2. Khi lớp phủ SnO_2 trở nên quá dày, nó bắt đầu hình thành lớp rào cách điện quanh các dây nano và tại các điểm giao nhau, ngăn cản dòng điện qua lại giữa các AgNWs. Từ kết quả thu được, chu kỳ lắng đọng tối ưu là 200 chu kỳ với điện trở bề mặt đo được là thấp nhất (35,42 Ω/cm^2). Như vậy, việc phủ một lớp SnO_2 mỏng liên tục đã cải thiện rõ rệt độ dẫn điện mạng AgNWs.

KẾT LUẬN

Trong nghiên cứu này, lớp vật liệu SnO_2 đã được lắng đọng thành công trên điện cực AgNWs thông qua phương pháp lắng đọng lớp nguyên tử tại điều kiện áp suất khí quyển. Sau khi phủ SnO_2, điện trở tiếp xúc giữa các dây nano bạc được cải thiện đáng kể, với số chu kỳ lắng đọng tối ưu là 200 chu kỳ. Cụ thể, điện trở bề mặt và độ truyền qua tại bước sóng 550 nm lần lượt đạt 35,42 Ω/cm^2 và 87,25 %. Kết quả thu được cho thấy các tấm điện cực với cấu trúc lõi vỏ AgNWs/SnO_2 cho độ dẫn điện, độ ổn định và độ bám dính được cải thiện rõ rệt so với điện cực chỉ gồm AgNWs. Do đó, chúng có tiềm năng lớn trong các thiết bị quang điện, đặc biệt là các thiết bị quang điện yêu cầu độ linh hoạt như pin mặt trời, màn hình hiển thị tinh thể lỏng, diode hữu cơ và cảm biến.

Lời cảm ơn: Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển khoa học và công nghệ Quốc gia (NAFOSTED) trong đề tài mã số 103.02-2021.155.

Tài liệu tham khảo

1. C. Hong et al., J. N. Nanotechnol. 13, 7756 (2013).
2. F.S. Juang, J.Y. Chen, W.K. Kuo, and K. Das Patel, Photonics 11, 829 (2024).
3. B. You et al., J. Mater. Chem. A 4, 10435 (2016).
4. A.K. Sahoo, W.C. Au, and C.L. Pan, Coatings 14, 895 (2024).
5. W.M. Chiu, C.Y. Yang, M.T. Hsieh, and Y.S. Chien, Sensors Mater. 33, 3201 (2021).
6. K. Zeng, F. Zhu, J. Hu, L. Shen, K. Zhang, and H. Gong, Thin Solid Films 443, 60 (2003).
7. A. Kumar, M.O. Shaikh, and C.H. Chuang, Nanomaterials (Basel) 11, 693 (2021).
8. J. Wang et al., Adv. Energy Sustainability Res. 2500033 (2025).
9. A. Baranowska-Korczyc et al., RSC Adv. 11, 4174 (2021).
10. R. Zhu et al., ACS Nano 5, 9877 (2011).
11. B. Hwang et al., Sci. Rep. 7, 41336 (2017).
12. L. Bardet et al., ACS Appl. Nano Mater. 6, 15234 (2023).
13. A. Khan et al., ACS Appl. Mater. Interfaces 10, 19208 (2018).
14. T.H.N. Nguyen et al., Appl. Opt. 64, (2025).
15. S. Wang et al., Org. Electron. 78, 105593 (2020).
16. V.H. Nguyen et al., D. Transactions 51, 9278 (2022).
17. Y. Jeong et al., Materials 12, 1140 (2019).

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO SỢI NANO DỊ THỂ In_2O_3-WO_3 BẰNG PHƯƠNG PHÁP PHUN TĨNH ĐIỆN ỨNG DỤNG CHO CẢM BIẾN KHÍ

Nguyễn Huy Tân, Đặng Thị Thanh Lê*, Nguyễn Văn Duy, Nguyễn Đức Hòa

Khoa Vật liệu điện tử và linh kiện, Trường Vật liệu, Đại học Bách khoa Hà Nội, Số 01, Đại Cồ Việt, Hà Nội, Việt Nam
Viện Đào tạo Quốc tế về Khoa học Vật liệu, Đại học Bách khoa Hà Nội, Số 01, Đại Cồ Việt, Hà Nội, Việt Nam

*Email: thanhle@itims.edu.vn/le.dangthithanh@hust.edu.vn

Tóm tắt:

Việc phát triển các thiết bị cảm biến có khả năng phát hiện sớm các loại khí, đặc biệt là các khí độc có hại cho môi trường sống và sức khỏe của con người là một việc quan trọng và cấp bách. Trong nghiên cứu này, các sợi nano dị thể In_2O_3-WO_3 với tỷ lệ khối lượng 99-1 (In_2O_3-WO_3 NFs) được tổng hợp bằng phương pháp phun tĩnh điện thông qua quy trình hai bước bao gồm phun sợi sau đó là ủ nhiệt. Các đặc điểm về hình thái, cấu trúc đã được phân tích kỹ lưỡng bằng các kỹ thuật như kính hiển vi điện tử quét (SEM) và nhiễu xạ tia X (XRD). Đặc tính của sợi nano In_2O_3-WO_3 cho thấy độ đồng nhất, tính liên tục về hình thái và độ kết tinh cao của chúng. Các sợi nano sau khi xử lý nhiệt ở 500 ^oC trong 2 giờ cho thấy đường kính trải dài trong khoảng từ 30-70 nm. Các thử nghiệm đầu tiên về cảm biến khí amoniac (NH_3) đã được thực hiện trong khoảng nhiệt độ làm việc từ 250-450 ^oC; cảm biến sợi nano In_2O_3-WO_3 cho độ đáp ứng tốt trong dải nồng độ 25-500 ppm NH_3 ở nhiệt độ hoạt động 450 ^oC. Cơ chế nhạy khí của cảm biến đối với khí NH_3 được cho là do sự hình thành các liên kết dị thể *n-n* giữa In_2O_3 và WO_3.

Từ khóa: Sợi nano In_2O_3-WO_3, phun tĩnh điện, NH_3, dị thể *n-n*, cảm biến khí.

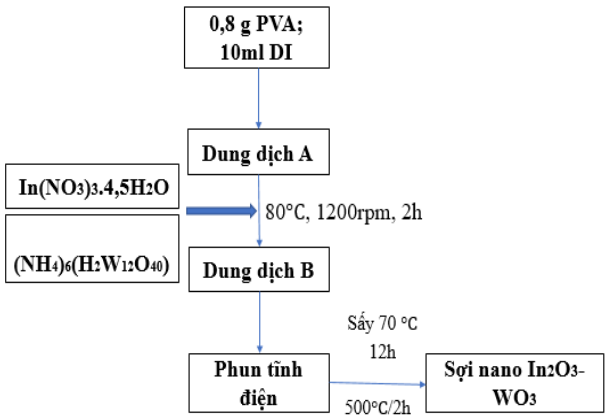
GIỚI THIỆU

Trong bối cảnh chất lượng cuộc sống tăng lên theo từng năm, con người cũng phải đối mặt với rất nhiều vấn đề ảnh hưởng đến cuộc sống sinh hoạt hằng ngày mang tính cấp bách như ô nhiễm môi trường, biến đổi khí hậu, vệ sinh an toàn thực phẩm,… gây ảnh hưởng nghiêm trọng đến sức khỏe. Do đó, công việc đo đạc và kiểm soát các vấn đề này nhằm hạn chế được sự ảnh hưởng tiêu cực mà chúng mang lại đang là thách thức lớn trong thời điểm hiện tại, đặc biệt là trong việc phát hiện các loại khí (NO_2 [1], H_2S, NH_3 [2],…). Các oxit kim loại bán dẫn (MOS) là nhóm vật liệu được nghiên cứu nhiều nhất do chúng dễ nhạy với khí phản ứng, dễ chế tạo, dễ tích hợp trong mạch điện tử và làm việc ổn định trong thời gian dài. Cảm biến MOS với ưu điểm như: giá thành thấp, chế tạo dễ dàng, giới hạn phát hiện thấp (1 ppm hoặc thấp hơn), có khả năng tương thích với vi mạch điện tử, độ phân giải cao, công suất hoạt động lớn, độ nhạy cao và độ đáp ứng cao với khí thử. Vậy nên chúng đang được tập trung nghiên cứu và phát triển. Oxit kim loại bán dẫn làm vật liệu cảm biến khí đã thu hút được sự quan tâm nghiên cứu bởi vì những oxit này có nhiều ưu điểm, chẳng hạn như tính trơ về mặt hóa học, ổn định nhiệt và thân thiện với môi trường hơn so với các oxit hai nguyên thông thường khác. Nhiều cảm biến dựa trên các oxit kim loại bán dẫn loại *n* (WO_3, SnO_2, In_2O_3) [3], [4], [5] và loại *p* (CuO, Co_3O_4) [6], [7] đã được nghiên cứu chế tạo nhằm ứng dụng trong cảm biến khí trong đó các cảm biến khí dựa trên oxit kim loại bán dẫn loại *n* đang được nghiên cứu và phát triển do có các ưu điểm nổi trội hơn so với các oxit kim loại bán dẫn loại *p*, vì vậy các cảm biến khí dựa trên vật liệu oxit kim loại bán dẫn loại *n* (In_2O_3) cần được nghiên cứu và phát triển nhiều hơn nữa để giúp làm tăng thêm nữa độ đáp ứng, độ nhạy với các khí so với các nghiên cứu trước đó. Tuy nhiên, các loại cảm biến dựa trên oxit kim loại bán dẫn *n* hoặc *p* vẫn có những nhược điểm như độ nhạy thấp hơn, độ chọn lọc kém hay nhiệt độ làm việc cao, do đó việc nghiên cứu kết hợp các oxit kim loại bán dẫn lại với nhau để tạo ra các cấu trúc dị thể *n-n*, *p-p* hay *p-n* nhằm tăng độ chọn lọc cũng như độ đáp ứng của cảm biến so với các nghiên cứu trước đó. Hai oxit là WO_3 và In_2O_3 là hai loại vật liệu có tầm quan trọng lớn về mặt công nghệ nhờ các đặc tính điện tử, hóa học và quang học tuyệt vời của chúng. Trong số đó, các cấu trúc nano 1D của oxit kim loại đặc biệt phù hợp để phát triển cảm biến nhờ vào khả năng kiểm soát hình thái, quy trình chế tạo đơn giản, tỷ lệ diện tích bề mặt trên thể tích lớn, mật độ cao của các vị trí bề mặt và tính chất bán dẫn vốn có. Những đặc điểm này giúp chúng có độ nhạy cao hơn so với các vật liệu khác. Nhiều nghiên cứu đã tập trung vào chế tạo vật liệu nano 1D bằng các phương pháp khác nhau, bao gồm sol-gel [8], thủy nhiệt [9] và phun tĩnh điện (electrospinning) [10].

THỰC NGHIỆM

Các tiền chất được sử dụng trong nghiên cứu này bao gồm: Indium nitrate ($In(NO_3)_3 \cdot 4.5H_2O$, Sigma-Aldrich), PolyVinylAlcohol (PVA, Mw = 89000; Sigma-Aldrich), Ammonium metatungstate ($(NH_4)_6(H_2W_{12}O_{40})$, Sigmal-Aldrich), Nước khử ion (DI).

Dung dịch tiền chất được chuẩn bị bằng cách hòa tan 1 g polyvinylalcohol (PVA) vào hỗn hợp gồm 8 mL nước khử ion (DI), tạo thành dung dịch A. Sau khoảng 10 phút, một lượng thích hợp indium(III) nitrate hydrate ($In(NO_3)_3 \cdot 4.5H_2O$) và ammonium metatungstate ($(NH_4)_6(H_2W_{12}O_{40})$) được thêm vào dung dịch A ở 80 ^oC trong 2 giờ, nhằm đạt tỷ lệ khối lượng giữa hai muối này là 99:1, thu được dung dịch B. Dung dịch B được khuấy mạnh trong 1 giờ, sau đó nạp vào xi lanh để tiến hành phun tĩnh điện với khoảng cách giữa đầu kim phun và bộ thu là 18 cm, đồng thời duy trì điện áp không đổi ở mức 16 kV trong 20 phút. Các sợi thu được được sấy ở 70 °C trong 12 giờ, rồi tiếp tục ủ nhiệt trong lò ống với tốc độ gia nhiệt 2 °C/phút cho đến khi đạt 500 °C. Nhiệt độ này được giữ trong 2 giờ trước khi làm nguội tự nhiên về nhiệt độ phòng, dẫn đến sự hình thành của các sợi nano dị thể In_2O_3-WO_3 (In_2O_3-WO_3 NFs). Toàn bộ quy trình tổng hợp được minh họa trong Hình 1.



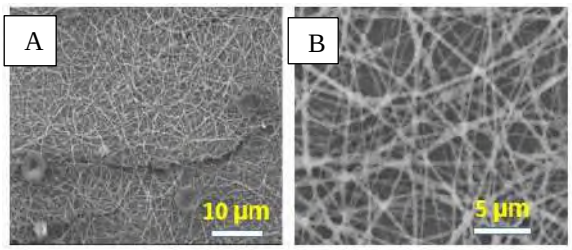
Hình 1: Quy trình chế tạo sợi nano In_2O_3-WO_3 bằng phương pháp phun điện

Phép nhiễu xạ tia X (XRD) được thực hiện bằng máy nhiễu xạ Bruker D5005, sử dụng bức xạ CuKα (λ = 1,5406 Å). Kính hiển vi điện tử quét (SEM) JEOL được sử dụng để kiểm tra hình thái của sợi nano. Vật liệu sợi nano được kéo phủ đồng đều lên đế silicon, trên đó đã được phủ sẵn các điện cực bạch kim dạng răng lược.

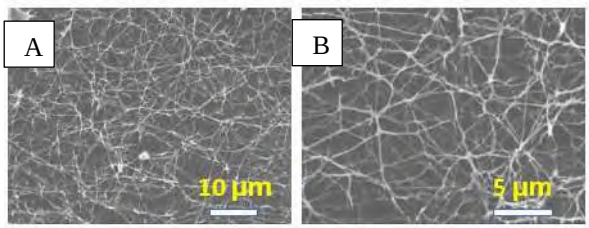
KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Cấu trúc và hình thái

Các đặc điểm hình thái của các cấu trúc sợi nano In_2O_3-WO_3 đã được nghiên cứu bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM). Như minh họa trong Hình 2, các sợi nano dị thể $In(NO_3)_3$-$(NH_4)_6(H_2W_{12}O_{40})$/PVA được chế tạo thành công tương đối đồng đều, liên tục, các sợi nano xếp chồng lên nhau và được sắp xếp theo nhiều chiều hướng khác nhau. Có thể thấy các sợi có bề mặt trơn, mịn với đường kính các sợi nano khoảng 140-250 nm. Các sợi nano In_2O_3-WO_3 sau khi xử lý nhiệt ở 500 ^oC trong 2 h có đường kính khoảng từ 30-70 nm (Hình 3).



Hình 2A, B: Ảnh SEM mẫu $In(NO_3)_3$-$(NH_4)_6(H_2W_{12}O_{40})$ trước khi xử lý nhiệt

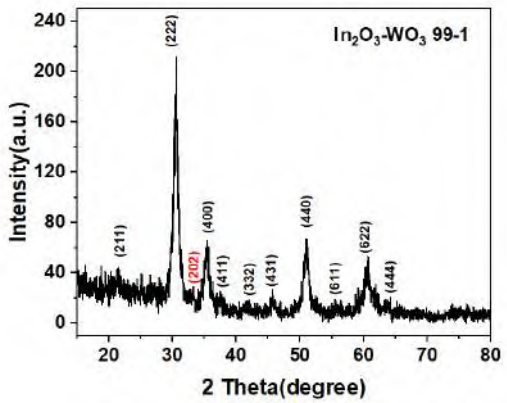


Hình 3A, B: Ảnh SEM mẫu In_2O_3-WO_3 99-1 sau khi xử lý nhiệt

Hình 4 là kết quả phổ nhiễu xạ tia X (XRD) của mẫu In_2O_3-WO_3 99-1 sau khi xử lý nhiệt ở 500 ^oC cho thấy các đỉnh nhiễu xạ chính 2θ ở 21,4^o; 31,4^o; 36,9^o; 37,4^o; 44,9^o; 45,8^o; 50,6^o; 55,9^o; 59,4^o và 65,3^o phù hợp tốt với các mặt phẳng tinh thể (211), (222), (400), (411), (332), (431), (440), (611), (622) và (444) trong cấu trúc lập phương (cubic) của In_2O_3, đi kèm thêm một đỉnh nhiễu xạ liên quan đến WO_3 ở đỉnh 34,1^o ứng với mặt phẳng tinh thể (202) [11]. Kết quả này hoàn toàn phù hợp với thư viện phổ chuẩn JCPDS ứng với thẻ 071-2194 của In_2O_3 và 43-1035 của WO_3.

Kết quả, được minh họa trong Hình 5, cung cấp những thông tin giá trị về độ nhạy khí của vật liệu

In_2O_3-WO_3 đối với NH_3. Hình 5A mô tả năm đường cong đáp ứng theo thời gian của cảm biến sợi nano In_2O_3-WO_3 khi hoạt động ở các nhiệt độ khác nhau và Hình 5B mô tả độ đáp ứng tương ứng tại từng nồng độ và từng nhiệt độ. Khi tiếp xúc với khí NH_3, cảm biến cho thấy điện trở giảm, tương ứng độ đáp ứng tăng lên, sau đó trở về trạng thái ban đầu khi ngắt nguồn khí. Điều này phản ánh đặc trưng của chất bán dẫn loại *n* vốn có của vật liệu In_2O_3 và WO_3. Kết quả cho thấy tại nhiệt độ hoạt động 450 ^oC, cảm biến In_2O_3-WO_3 đạt độ nhạy cao nhất khi tiếp xúc với khí NH_3 ở nồng độ 500 ppm, với giá trị đáp ứng (S) đạt 2,5. Ở các nồng độ NH_3 lần lượt là 25 ppm, 50 ppm, 100 ppm và 250 ppm, các giá trị đáp ứng thu được là 1,28; 1,32; 1,4 và 1,7.



Hình 4: Phổ XRD của mẫu sợi nano dị thể In_2O_3-WO_3 99-1

Khi In_2O_3-WO_3 tiếp xúc với không khí xung quanh, các phân tử oxy sẽ bám lên bề mặt, rút electron từ vùng dẫn của In_2O_3 và WO_3 và tạo thành các ion oxy. Quá trình tạo ion oxy này bị ảnh hưởng bởi nhiệt độ hoạt động và tuân theo các phản ứng đặc trưng phụ thuộc vào nhiệt độ:

$$O_2\,(g) \leftrightarrow O_2\,(ads) \quad (1)$$

$$O_2\,(ads) + e^- \leftrightarrow O_2^-\,(ads) \quad (T < 150\ ^oC) \quad (2)$$

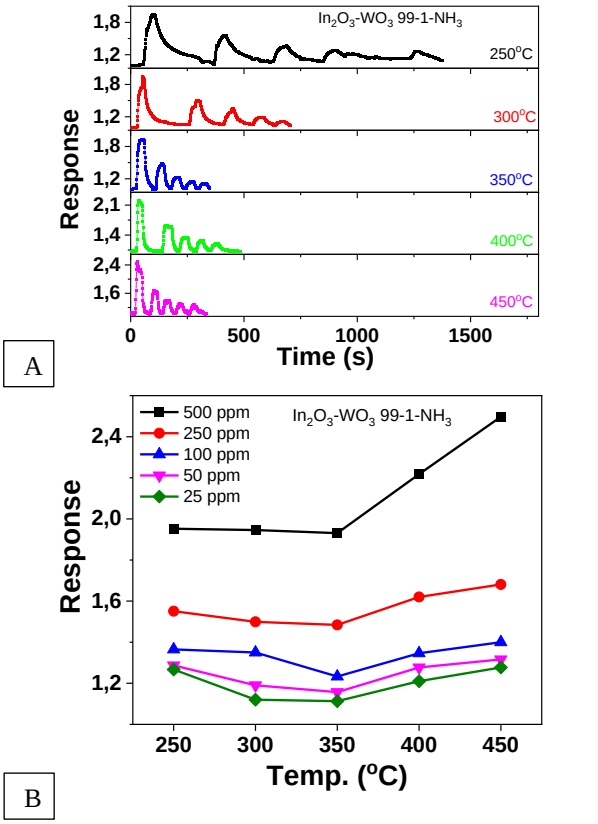
$$O_2^-\,(ads) + e^- \leftrightarrow 2O^-\,(ads) \quad (150 < T < 300\ ^oC) \quad (3)$$

$$O^-\,(ads) + e^- \leftrightarrow O^{2-}\,(ads) \quad (T > 300\ ^oC) \quad (4)$$

WO_3 và In_2O_3 là hai oxit bán dẫn loại n điển hình với hàm công lần lượt là 4,41 eV và 4,3 eV. Khi hai oxit bán dẫn này tiếp xúc với nhau, do sự chênh lệch về công thoát, các electron khuếch tán dễ dàng từ In_2O_3 sang WO_3, dẫn đến sự hình thành vùng điện tích không gian (vùng suy giảm). Trong không khí, các phân tử oxy hấp phụ trên bề mặt In_2O_3-WO_3 sẽ lấy e tạo ra các ion O_2^-, O^-, O^{2-} và gây ra vùng suy giảm điện tử trên bề mặt.

Các phản ứng này dẫn đến sự hình thành một lớp bề mặt với mật độ electron giảm trong các sợi nano In_2O_3-WO_3 đa tinh thể có cấu trúc xốp, từ đó làm tăng điện trở của cảm biến. Khi tiếp xúc với khí amoniac, các phân tử NH_3 sẽ phản ứng hóa học với các ion oxy đã được hấp phụ trước đó trên bề mặt cảm biến. Sự tương tác này thúc đẩy quá trình giải phóng electron vào vùng dẫn của In_2O_3 và WO_3, dẫn đến sự giảm điện trở của cảm biến. Do nhiệt độ hoạt động cao, các quá trình hóa học này có thể được biểu diễn như sau:

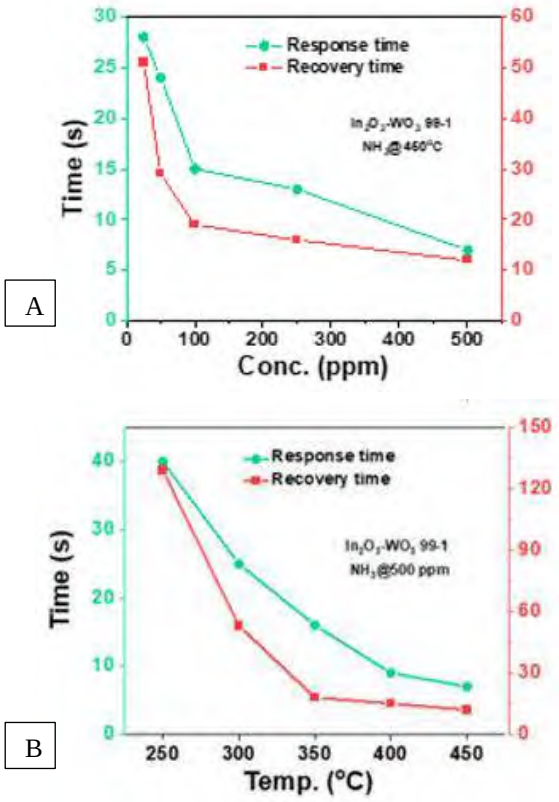
$$2NH_{3ads} + 3O^{2-}{}_{ads} \leftrightarrow N_{2gas} + 3H_2O_{gas} + 6e^- \quad (5)$$



Hình 5: Tính chất nhạy khí NH_3 của cảm biến sợi nano dị thể In_2O_3-WO_3 99-1

Hình 6A cho thấy thời gian đáp ứng và hồi phục (thường tính thời gian đáp ứng là thời gian tín hiệu điện trở hoặc độ dẫn của cảm biến đạt được 90 % giá trị bão hòa và thời gian hồi phục được tính là thời gian để tín hiệu của cảm biến trở về và đạt được 90 % giá trị tín hiệu ban đầu) như là một hàm của nồng độ NH_3, trong khi Hình 6B cho thấy chúng theo nhiệt độ làm việc. Như được thấy trong Hình 6A, thời gian đáp ứng và thời gian hồi phục có xu hướng giảm khi nồng độ khí tăng. Cụ thể, ở 450 ^oC, thời gian đáp ứng giảm từ 28 giây ở 25 ppm xuống 7 giây ở 500 ppm và thời gian hồi phục giảm

từ 51 đến 12 giây đối với cùng nồng độ. Trong Hình 6B, tác động mạnh của nhiệt độ làm việc đến thời gian đáp ứng và thời gian hồi phục cũng có thể thấy rõ, đặc biệt là thời giản phục hồi của cảm biến. Trong khi thời gian đáp ứng không vượt quá 40 giây thì thời gian hồi phục giảm từ 129 giây ở 250 ^{o}C xuống 12 giây ở 450 ^{o}C, điều này khiến cảm biến phù hợp với ứng dụng giám sát nồng độ khí.



Hình 6: Thời gian đáp ứng và hồi phục của cảm biến In_2O_3-WO_3 99-1 với khí NH_3: (A) Theo nồng độ ở 450^{o}C; (B) Theo nhiệt độ tại nồng độ 500 ppm

KẾT LUẬN

Trong nghiên cứu này, các sợi nano dị thể In_2O_3-WO_3 được tổng hợp bằng phương pháp phun tĩnh điện đơn giản và xử lý nhiệt ở 500 ^{o}C trong không khí. Các sợi nano thu được có đường kính đồng đều trong khoảng 30-70 nm, với cấu trúc xốp. Khả năng phát hiện khí amoniac của cảm biến cũng đã được đánh giá. Kết quả cho thấy cảm biến có độ đáp ứng tốt với giá trị 2,5 khi phát hiện 500 ppm NH_3 ở nhiệt độ hoạt động 450 ^{o}C với có tốc độ đáp ứng nhanh. Nhìn chung, các kết quả này chứng minh các sợi nano In_2O_3-WO_3 được chế tạo thành công với kích thước đồng đều và cho thấy tiềm năng ứng dụng của chúng trong lĩnh vực cảm biến khí.

Lời cảm ơn: Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển khoa học và công nghệ Quốc gia (NAFOSTED) trong đề tài mã số 103.02-2021.36.

Tài liệu tham khảo

1. M.A. Franco, P.P. Conti, R.S. Andre, D.S. Correa, Sens. Actuators Rep., 4, 100100 (2022).
2. A. Barua et al., Mater. Today Proc. (2023).
3. X. Liu, H.Q. Fan, R. Soc. Open Sci., 5, 6, 180387 (2018).
4. S.S. Mali, J.V. Patil, H. Kim, C.K. Hong, Nanoscale, 10, 17, 8275-8284 (2018).
5. M.B. Kgomo et al., Mater. Res. Bull., 158, 112076 (2023).
6. N.V. Dung et al., J. Nanosci. Nanotechnol., 16, 8, 7879-7884 (2016).
7. T.T. Le Dang et al., Sens. Actuators A Phys. (2023).
8. R. K. Gupta, K. Ghosh, R. Patel, S. R. Mishra, P. K. Kahol, J. Cryst. Growth, 310, 12, 3019-3023 (2008).
9. F.J. Meng, X.M. Guo, Sens. Actuators B Chem., 357, 131412 (2022).
10. P. Van Tong, L. Hoang Minh, N. Van Duy, C. Manh Hung, Mater. Res. Bull., 137, 111179 (2021).
11. Y. Zhang et al., Springer, 2022, 3, 427-442 (2022).

NGHIÊN CỨU ẢNH HƯỞNG CỦA QUÁ TRÌNH PHA TẠP Ce^{3+} LÊN CẤU TRÚC VÀ TÍNH CHẤT QUANG CỦA TiO_2 NANO

Ngụy Phan Tín, Trần Thế Lợi, Nguyễn Ngọc Trung*

Khoa Vật lý Kỹ thuật, Đại học Bách khoa Hà Nội, Số 1 Đại Cồ Việt, Bạch Mai, Hà Nội

*Email: trung.nguyengoc@hust.edu.vn

Tóm tắt:

Tác động của việc pha tạp Ce^{3+} lên các tính chất quang học và cấu trúc của các hạt nano TiO_2 là trọng tâm quan trọng của nghiên cứu này. Các hạt nano TiO_2 được tổng hợp thông qua quá trình sol-gel và sau đó nung thiêu kết trong hai giờ ở 500 °C. Các phương pháp phân tích nhiễu xạ tia X (XRD), kính hiển vi điện tử quét (SEM), phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX) và phổ UV-Vis đã được sử dụng để nghiên cứu các tác động của quá trình pha tạp Ce^{3+} với các nồng độ khác nhau lên tính chất của hạt nano TiO_2. Khi nồng độ pha tạp Ce^{3+} tăng lên, kết quả phân tích XRD cho thấy kích thước tinh thể giảm và độ biến dạng mạng tinh thể tăng lên. Sự thay đổi này là kết quả của quá trình pha tạp Ce^{3+} vào trong tinh thể TiO_2 nano. Do các trạng thái cục bộ trong cấu trúc dải năng lượng của TiO_2, phép phân tích UV-Vis cho thấy sự chuyển dịch "redshift" ở biên hấp thụ, tương ứng với độ rộng vùng cấm quang thấp hơn. Các tính chất về cấu trúc và quang học này cho thấy các hạt nano TiO_2 pha tạp Ce^{3+} hứa hẹn sẽ đem lại những ứng dụng quang học và quang tử tiên tiến, bao gồm các linh kiện đầu thu quang, cảm biến và vật liệu phát quang.

Từ khóa: Hạt nano TiO_2, pha tạp Ce^{3+}, đất hiếm.

GIỚI THIỆU

Vật liệu TiO_2 là một trong những vật liệu bán dẫn được nghiên cứu rộng rãi nhờ đặc tính ổn định, giá thành thấp và khả năng ứng dụng trong nhiều lĩnh vực như xúc tác quang, cảm biến khí, pin mặt trời,… [1-3]. Tuy nhiên, TiO_2 có vùng cấm rộng nên chủ yếu hấp thụ ánh sáng trong vùng tử ngoại, chiếm tỉ lệ nhỏ trong phổ năng lượng mặt trời [3, 4]. Để khắc phục, nhiều nghiên cứu đã tập trung vào việc pha tạp các nguyên tố đất hiếm nhằm điều chỉnh cấu trúc vùng năng lượng và cải thiện hiệu suất hấp thụ ánh sáng vùng khả kiến [5,6].

Trong đó, Ce^{3+} được quan tâm do có cấu hình điện tử đặc biệt, khả năng tạo bẫy điện tử và ảnh hưởng trực tiếp đến quá trình phân tách điện tích. Trong đề tài này, nhóm nghiên cứu khảo sát sự thay đổi cấu trúc tinh thể, tính chất quang của vật liệu TiO_2 khi pha tạp ion Ce^{3+}, thông qua các kỹ thuật như XRD, SEM, EDX, UV-Vis. Qua đó, đánh giá ảnh hưởng của Ce^{3+} đến tính chất quang điện và tiềm năng ứng dụng của vật liệu.

THỰC NGHIỆM

Các mẫu vật liệu TiO_2 được tổng hợp từ tiền chất TTIP. Dung dịch TTIP được cho từ từ vào 50 mL dung dịch C_2H_5OH với tốc độ khuấy khoảng 700 rpm trong thời gian 30 phút. Sau đó, dung dịch $Ce(NO_3)_3$ được nhỏ giọt vào hỗn hợp trên với nồng độ xác định. Hỗn hợp sau đó tiếp tục được khuấy đều trên máy khuấy từ trong thời gian 2 h tiếp theo để thu được hỗn hợp solgel. Solgel sau đó được sấy khô, nghiền nhỏ và nung thiêu kết ở nhiệt độ 500 °C trong 2 h. Các mẫu vật liệu TiO_2 pha tạp Ce^{3+} ở các nồng độ khác nhau được kí hiệu như Bảng 1.

Bảng 1: Ký hiệu mẫu ứng với tỉ lệ pha tạp phần trăm Ce^{3+}vào trong cấu trúc TiO_2

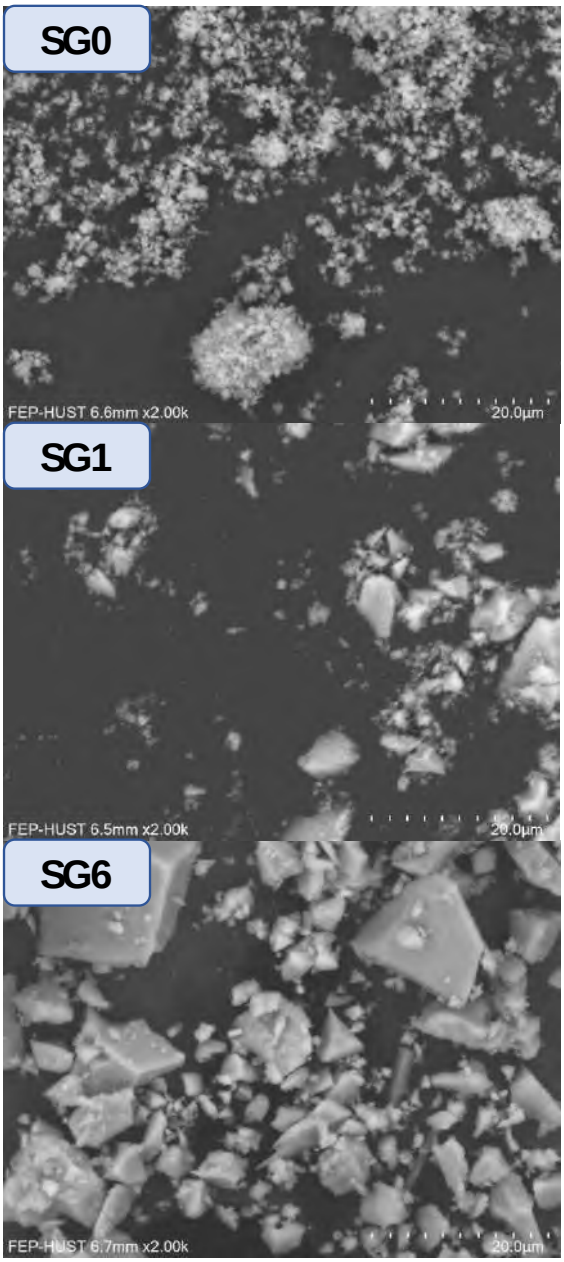
% Ce^{3+}	Sol-gel
0	SG0
0.5	SG0.5
1	SG1
2	SG2
4	SG4
6	SG6

Cấu trúc tinh thể và tính chất quang của các mẫu vật liệu được khảo sát thông qua các phép đo XRD, SEM, EDX, Uv-Vis tại Phòng thí nghiệm Khoa Vật lý kỹ thuật, Đại học Bách khoa Hà Nội.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

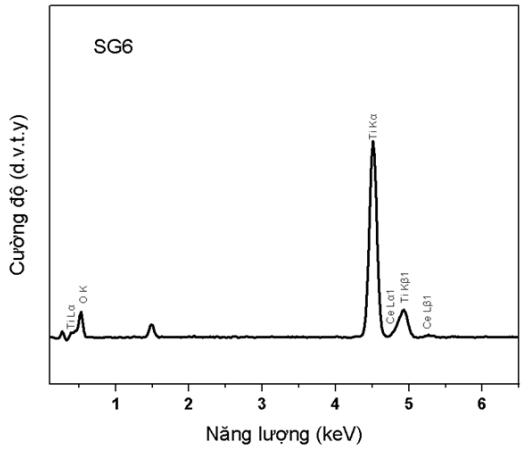
Đặc trưng hình thái, kích thước của các mẫu bột được nghiên cứu đánh giá thông qua ảnh hiển vi điện tử quét (SEM), được trình bày trong Hình 1. Kết quả cho thấy khi tăng nồng độ pha tạp Ce^{3+}, mẫu bột có xu hướng kết tinh mạnh hơn. Ảnh SEM cho thấy các khối tinh thể lớn ở mẫu SG6 so với

mẫu SG1. Trong khi đó, mẫu SG0 chưa pha tạp Ce^{3+} bao gồm các hạt có các hạt kích thước nhỏ.



Hình 1: Ảnh SEM của mẫu TiO_2 pha tạp Ce^{3+} với các mẫu SG0, SG1 và SG6

Bên cạnh đó, thông qua phổ tán sắc năng lượng tia X, chúng ta có thể xác định thông tin các thành phần nguyên tố trong mẫu tương ứng với các đỉnh phổ năng lượng đặc trưng của nguyên tố Ti, O, Ce (Hình 2). Khi tăng nồng độ pha tạp, kết quả EDX cho thấy phần trăm nguyên tố Ce trong mẫu tăng theo nồng độ pha tạp.



Hình 2: Phổ năng lượng tán xạ tia X (EDX) của mẫu TiO_2 pha tạp Ce^{3+}

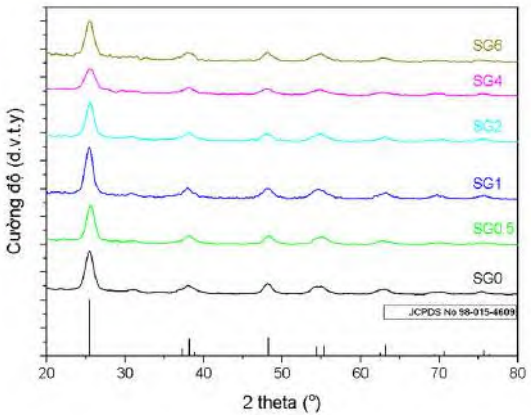
Các kết quả đo XRD của các mẫu vật liệu TiO_2 pha tạp Ce^{3+} được thể hiện ở Hình 3. Kết quả XRD cho thấy các vật liệu được chế tạo là đơn pha anatase. Các đỉnh nhiễu xạ thu được tại các góc 2θ = 25,3°, 37,8°, 47,7°, 54,0° và 62,4° tương ứng với các mặt (011), (004), (020), (015),(024), (220), (125) của tinh thể TiO_2 pha anatase trong thẻ chuẩn JCPDS No. 98-015-4609 [7, 8].

Sự hiện diện bền vững của pha anatase ở cả 6 mẫu cho thấy rằng quá trình pha tạp Ce^{3+} không làm thay đổi pha tinh thể chính, ngay cả ở các nồng độ cao như mẫu SG6. Tuy nhiên, khi phân tích kỹ hơn, có thể thấy rằng cường độ các đỉnh nhiễu xạ giảm dần và có xu hướng mở rộng, thể hiện qua giá trị độ rộng bán vạch phổ (FWHM) tăng dần theo nồng độ Ce^{3+}, đặc biệt rõ ở các mẫu SG có mức pha tạp từ 2-6 %. Điều này cho thấy quá trình pha tạp Ce^{3+} đã làm thay đổi thước tinh thể và có ảnh hưởng nhất định đến mức độ kết tinh của TiO_2, có thể do gây ra biến dạng mạng hoặc gia tăng mật độ khuyết tật khi chèn vào mạng tinh thể TiO_2 [9, 10].

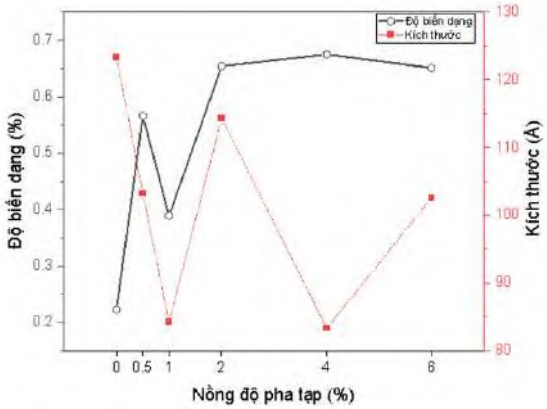
Dựa vào phuong pháp Williamson-Hall (W-H) xác định kích thước tinh thể và độ biến dạng mạng tinh thể[11].

$$\beta \cos\theta = \frac{K\lambda}{D} + 4\epsilon \sin\theta \qquad (2)$$

trong đó, $\beta = \beta_D + \beta_\epsilon$ là độ bán rộng của đỉnh phổ, λ là bước sóng tia X, D là kích thước tinh thể của vật liệu, k là các hệ số tỉ lệ và ε là độ biến dạng của tinh thể.

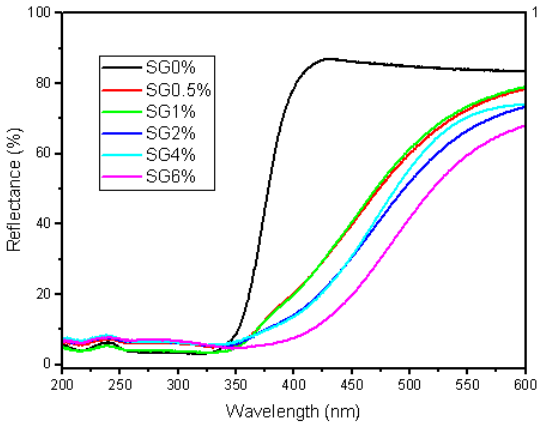


Hình 3: Phổ nhiễu xạ tia X của các mẫu TiO_2 pha tạp các nồng độ Ce^{3+} khác nhau



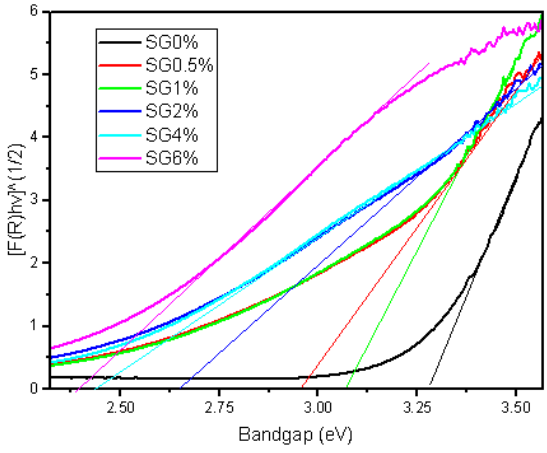
Hình 4: Sự thay đổi kích thước tinh thể và độ biến dạng mạng tinh thể của TiO_2 theo nồng độ pha tạp Ce^{3+}

Kết quả tính toán độ biến dạng mạng tinh thể và kích thước tinh thể của các mẫu TiO_2 được biểu diễn trong Hình 4. Độ biến dạng mạng tinh thể các mẫu có xu hướng tăng khi pha tạp và đạt mức bão hòa từ mức pha tạp 2 %. Trong khi đó, kích thước tinh thể của các mẫu thay đổi không theo xu hướng rõ ràng. So sánh với sự thay đổi của hằng số mạng, chúng ta có thể thấy khi pha tạp Ce ở nồng độ thấp (nhỏ hơn 1 %), kích thước tinh thể giảm. Điều này có thể được giải thích do sự xuất hiện của Ce với kích thước nguyên tử lớn hơn Ti trong mạng tinh thể làm xuất hiện các vùng khuyết O, làm co mạng cục bộ, dẫn đến sự cản trở quá trình kết tinh của TiO_2 làm giảm kích thước tinh thể. Trong khi đó, khi nồng độ pha tạp cao hơn ở mức 2 %, quá trình pha tạp Ce vào mạng tinh thể phức tạp hơn. Ở mức 4 % và 6 %, nồng độ Ce trong mạng tinh thể đạt ngưỡng bão hòa khi độ biến dạng mạng tinh thể không thay đổi so với mức pha tạp 2 %. Tuy nhiên, kích thước tinh thể trong vùng này thay đổi không theo xu hướng. Điều này có thể được giải thích do sự kết hợp giữa các cơ chế: (i) Cơ chế thay thế nguyên tử Ti bằng Ce gây ra các biến dạng cục bộ và các bị trí khuyết oxy, làm ức chế sự phát triển của tinh thể TiO_2; (ii) Tạp chất có thể làm thay đổi năng lượng bề mặt và tốc độ khuếch tán. Ở một số nồng độ nhất định, xu hướng kết tăng lên dẫn đến xuất hiện các hạt lớn hơn; (iii) Việc pha tạp nồng độ cao làm tăng các khuyết tật hoặc ứng suất, có thể làm vỡ tinh thể. Sau đó, sự sắp xếp lại khuyết tật hoặc ủ cục bộ có thể cho phép các hạt phát triển.



Hình 5: Phổ phản xạ rắn của các mẫu TiOẫu TiO_2

Sử dụng phép đo UV-Vis, chúng ta có thể đánh giá được tính chất quang của vật liệu TiO_2 đã tổng hợp. Dựa trên phép đo phổ phản xạ rắn, chúng ta có thể xác định được độ rộng vùng cấm quang của các mẫu vật liệu. Hình 5 biểu diễn phổ phản xạ rắn của các mẫu thu được. Tất cả các mẫu đều phản xạ mạnh tại vùng bước sóng dài ($\lambda > 400$ nm), đặc trưng cho sự hấp thụ năng lượng ánh sáng của TiO_2 pha anatase. Đường cong phản xạ có cạnh hấp thụ rõ rệt tại vùng 350-400 nm, với sự dịch chuyển nhẹ về phía bước sóng dài khi hàm lượng Ce tăng, đặc biệt rõ ở các mẫu SG4 và SG6.



Hình 6: Xác định năng lượng vùng cấm quang bằng phương pháp Tauc

Dựa trên phương pháp Tauc bằng cách các xác định đường tuyến tính trong Hình 6, năng lượng vùng cấm Eg được xác định tại giao điểm với trục năng lượng (hν). Mẫu không pha tạp có Eg lớn nhất là 3,28 eV, và khi tăng nồng độ pha tạp, độ rộng vùng cấm giảm dần. Độ rộng vùng cấm quang giảm từ mức 3,28 xuống 2,4 theo phương pháp Tauc. Điều này chứng tỏ Ce^{3+} đã được pha tạp vào trong cấu trúc TiO_2 dẫn đến thay đổi tính chất quang của vật liệu gốc [10,12].

KẾT LUẬN

Các kết quả phân tích SEM, XRD, EDX và UV-Vis đã làm rõ ảnh hưởng của quá trình pha tạp Ce^{3+} lên hình thái, cấu trúc và tính chất của vật liệu TiO_2. Ảnh SEM cho thấy phương pháp tổng hợp ảnh hưởng mạnh đến hình thái hạt. Mẫu pha tạp Ce^{3+} bằng sol-gel xuất hiện các cấu trúc tinh thể đa diện kết tụ. Trong khi đó, phép phân tích XRD xác nhận tất cả mẫu đều giữ được pha anatase. Dựa trên kết quả XRD kết hợp phép phân tích W-H, chúng ta có thể xác nhận quá trình pha tạp Ce^{3+} làm biến dạng mạng tinh thể và kích thước tinh thể của hạt TiO_2. Phổ phản xạ UV-Vis cho thấy sự dịch chuyển hấp thụ ánh sáng của TiO_2 từ vùng bước sóng ngắn về phía bước sóng dài. Đồng thời, bằng phương pháp tính toán Tauc, nồng độ pha tạp Ce tăng làm giảm độ rộng vùng cấm quang của vật liệu thu được. Đây là kết quả của tái cấu trúc vùng năng lượng do sự hình thành các mức điện tử trung gian làm mở rộng phổ hấp thụ vào vùng ánh sáng khả kiến. Kết quả này cho thấy việc pha tạp Ce^{3+} vào TiO_2 có tiềm năng ứng dụng trong lĩnh vực quang xúc tác hay quang điện tử với điều kiện kích thích ở vùng bước sóng nhìn thấy.

Lời cảm ơn: Công trình này được thực hiện với sự hỗ trợ của đề tài cấp cơ sở của Đại học Bách Khoa Hà Nội, mã số T2024-PC-014: "Nghiên cứu tổng hợp và khảo sát tính chất quang của vật liệu bán dẫn TiO_2 pha tạp đất hiếm định hướng ứng dụng trong linh kiện chuyển đổi quang điện".

Tài liệu tham khảo

1. Y. Akila, N. Muthukumarasamy, D. Velauthapillai, in Nanomaterials for Solar Cell Applications, Elsevier, 127-144 (2019).
2. A. Zatirostami, Optik (Stuttg), 207 (2020).
3. T.L.N. Vo, T.T. Dao, A.T. Duong, V.H. Bui, V. H. Nguyen, D.L. Nguyen, D.C. Nguyen, T.H. Nguyen, H. T. Nguyen, J Solgel Sci Technol, 108, 423 (2023).
4. D. Prochowicz, M.M. Tavakoli, M. Wolska-Pietkiewicz, M. Jędrzejewska, S. Trivedi, M. Kumar, S.M. Zakeeruddin, J. Lewiński, M. Graetzel, P. Yadav, Solar Energy, 197, 50 (2020).
5. Y. Xiang, Z. Ma, J. Zhuang, H. Lu, C. Jia, J. Luo, H. Li, X. Cheng, Journal of Physical Chemistry C, 121, 20150 (2017).
6. V.S. Katta, R.K. Dileep, E. Ramasamy, G. Veerappan, S.S.K. Raavi, Solar Energy, 262 (2023).
7. V.A. González-Verjan, B. Trujillo-Navarrete, R. M. Félix-Navarro, J. N. D. de León, J. M. Romo-Herrera, J. C. Calva-Yáñez, J. M. Hernández-Lizalde, E. A. Reynoso-Soto, Mater Renew Sustain Energy, 9 (2020).
8. P. Pascariu, C. Cojocaru, M. Homocianu, P. Samoila, J Environ Manage, 316, 115317 (2022).
9. A. Worayingyong, S. Sang-urai, M. F. Smith, S. Maensiri, S. Seraphin, Applied Physics A, 117, 1191 (2014).
10. K. Wu, Z. Shi, X. Wang, J. Wang, Crystals (Basel), 12, 1094 (2022).
11. C.T. Nguyen, T.P. Pham, T.L.A. Luu, X.S. Nguyen, T.T. Nguyen, H.L. Nguyen, D.C. Nguyen, Ceram Int, 46, 8711 (2020).
12. A. Mikolajczyk, E. Wyrzykowska, P. Mazierski, T. Grzyb, Z. Wei, E. Kowalska, P.N.A. Caicedo, A. Zaleska-Medynska, T. Puzyn, J. Nadolna, Appl Catal B, 346 (2024) .

NGHIÊN CỨU THIẾT KẾ BỘ LỌC QUANG PHỔ PHÂN CHIA ÁNH SÁNG ỨNG DỤNG TRONG ĐIỆN - NÔNG

Nguyễn Thanh Phương[1,*], Nguyễn Đức Hưng[1], Trương Thị Nhật Lệ[1], Trần Quốc Tiến[2], Tống Quang Công[2], Kiều Ngọc Minh[3]

[1]Khoa Vật lý kỹ thuật, Đại học Bách Khoa Hà Nội, Số 1 Đại Cồ Việt, Bạch Mai, Hà Nội
[2]Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, Số 18 Hoàng Quốc Việt, Nghĩa Đô, Hà Nội
[3]Department of Information and Communication Engineering, College of ICT Convergence, Myongji University, 116 Myongji-ro, Cheoin-gu, Yongin-si, Gyeonggi-do, Korea

*Email: phuong.nguyenthanh@hust.edu.vn

Tóm tắt:

Ngày nay, năng lượng tái tạo như pin mặt trời ngày càng được ứng dụng phổ biến. Việc cung cấp lượng lớn điện mặt trời cần rất nhiều tài nguyên đất, đặt ra một vấn đề thách thức giữa sử dụng diện tích đất cho pin mặt trời hay đất nông nghiệp. Các nghiên cứu ứng dụng sử dụng đất với cả hai mục tiêu, hay nghiên cứu về hệ thống điện - nông có thể giải quyết bài toán này. Với mục tiêu như vậy, nghiên cứu này thiết kế một bộ lọc quang phổ cho phép hai bước sóng xanh (470 nm) và bước sóng đỏ (630 nm) truyền qua, đây là hai bước sóng cần thiết cho sự phát triển của cây trồng. Vùng ánh sáng còn lại trong quang phổ mặt trời sẽ được phản xạ đưa vào dùng cho hệ thống pin mặt trời. Tính toán thiết kế sử dụng Matlab và LightTools với cặp vật liệu khác nhau để tìm ra những cặp vật liệu tối ưu nhất. Phổ truyền qua của hai bước sóng chính khi qua các bộ lọc quang học đạt trên 70 %. Kết quả này tạo tiền đề cho việc chế tạo các bộ lọc quang phổ phân tách ánh sáng ứng dụng trong điện - nông.

Từ khóa*:* Bộ lọc quang học, quang học không tạo ảnh, hệ thống điện - nông, điện mặt trời.

GIỚI THIỆU

Biến đổi khí hậu đang là nguy cơ nghiêm trọng nhất đối với tương lai của con người. Nguyên nhân chủ yếu đến từ việc sử dụng nhiên liệu hóa thạch và các hoạt động nông nghiệp, vì chúng tạo ra lượng lớn khí nhà kính, góp phần làm trái đất nóng lên. Năng lượng mặt trời là một nguồn năng lượng thay thế phổ biến do không phát thải CO_2 và gần như vô hạn. Khi các nhà máy điện mặt trời phát triển, việc chiếm dụng đất với mục đích thành lập các trang trại năng lượng mặt trời sẽ làm gia tăng sự cạnh tranh về tài nguyên đất giữa sản xuất lương thực và năng lượng sạch. Để giải quyết thách thức này, hệ thống điện-nông (Agrivoltaic Systems - AVS) đã được đề xuất và phát triển nhanh chóng trên toàn thế giới. AVS là một hệ thống hỗn hợp kết hợp các tấm pin mặt trời và cây trồng trên cùng một diện tích đất, giúp tối ưu hóa sử dụng đất, giảm lãng phí tài nguyên và mang lại lợi ích kép về năng lượng và lương thực.

Do thực vật cần ánh sáng ở vùng đỏ (620-660 nm) và vùng xanh lam (430-470 nm) [1] để sinh trưởng và phát triển, hệ thống phải truyền ánh sáng đỏ và xanh lam đến cây trồng, trong khi các phổ còn lại được phản xạ và dẫn đến pin mặt trời trong hệ thống điện nông đề xuất. Việc thiết kế và mô phỏng bộ lọc quang phổ trên phần mềm là bước cần thiết để tối ưu hóa thiết kế trước khi chế tạo thực tế, giúp tiết kiệm đáng kể thời gian và chi phí nghiên cứu.

PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

Để thiết kế bộ lọc, điều quan trọng nhất là phải biết lượng ánh sáng cần thiết để cây trồng phát triển và dựa trên đó để đưa ra thiết kế phù hợp. W. Liu et al [2] đã chỉ ra rằng một bộ lọc được thiết kế với độ rộng phổ phù hợp nằm trong dải đỏ vùng xanh lam như đề cập ở trên là đủ để cây phát triển hiệu quả. Trong nghiên cứu này, bộ lọc được thiết kế như một buồng cộng hưởng Fabry-Perot (FPR) [3]

Gương điện môi, hay còn gọi là phản xạ Bragg, được cấu tạo từ các lớp vật liệu có chiết suất cao *(H)* và thấp *(L)* xen kẽ nhau một cách đều đặn và lặp lại N lần ta có cấu trúc $(HL)^N$, các lớp này thường được thiết kế sao cho độ dày quang học của mỗi lớp bằng một phần tư bước sóng ánh sáng mục tiêu, nghĩa là: $n_H l_H = n_L l_L = \lambda_0/4$, với n_H, n_L là chiết suất của vật liệu, l_H, l_L là chiều dài thực tế của lớp vật liệu [4]. Bằng cách chèn một lớp chiết xuất thấp độ dày quang học bằng một phần tư sóng L vào giữa hai nhóm, tạo ra cấu trúc $(HL)^N L(HL)^N$ dưới dạng buồng cộng hưởng FPR. Lớp L đơn lẻ ở bước sóng thiết kế λ_0 cho phép một cửa sổ truyền dẫn hẹp mở ra tại λ_0 trong dải phản xạ rộng của gương điện môi. Việc lặp lại các buồng FPR với độ dài khác

nhau có thể tạo ra bộ lọc truyền dẫn quang phổ rất hẹp với băng thông phẳng và các cạnh sắc nét. Đối với bước sóng xanh (470 nm): Độ dày quang học tương ứng là 470/4 = 117,5 nm. Đối với bước sóng đỏ (630 nm): Độ dày quang học tương ứng là 630/4 = 157,5 nm. Các bộ lọc được thiết kế với số lần lặp cấu trúc (HL) là N = 4.

Để tìm kiếm các cặp vật liệu tối ưu, một bảng gồm 91 cặp vật liệu tiềm năng được khảo sát từ Bảng 1 thỏa mãn điều kiện chiết suất.

Bảng 1: Các vật liệu dùng để chọn lọc thiết kế bộ lọc quang phổ [4]

Vật liệu	n	Vật liệu	n
Cryolite (Na_3AlF_6)	1,35	Magnesium fluoride (MgF_2)	1,38
Silicon dioxide (SiO_2)	1,46	Polystyrene $(C_8H_8)_n$	1,60
Cerium fluoride (CeF_3)	1,63	Lead fluoride (PbF_2)	1,73
Silicon monoxide (SiO)	1,95	Zirconium oxide (ZrO_2)	2,20
Zinc sulfide (ZnS)	2,32	Titanium dioxide (TiO_2)	2,40
Bismuth oxide (Bi_2O_3)	2,45	Silicon (Si)	3,50
Germanium (Ge)	4,20	Tellurium (Te)	4,60

Sử dụng bảng Excel để tính toán và lọc các cặp vật liệu dựa trên công thức xác định giới hạn băng thông phản xạ (λ_1, λ_2) của gương điện môi. Để thiết kế bộ lọc hai bước sóng thì cặp vật liệu cần có chiết suất sao cho qua các phép tính toán sẽ cho ra vùng phản xạ ở giữa của hai bước sóng mục tiêu chồng chập lên nhau vừa đủ. Sự chồng chập ấy phải đồng thời ngăn chặn ánh sáng lọt qua, vừa không để cho vùng phản xạ của bộ lọc này đè lên phổ của bước sóng mục tiêu của bộ lọc kia [5].

$$\lambda_1 = \frac{\pi(n_H l_H + n_L l_L)}{\text{acos}(-\rho)} \quad (1)$$

$$\lambda_2 = \frac{\pi(n_H l_H + n_L l_L)}{\text{acos}(\rho)} \quad (2)$$

Hệ số phản xạ: $\rho = \frac{n_H - n_L}{n_H + n_L}$ (3)

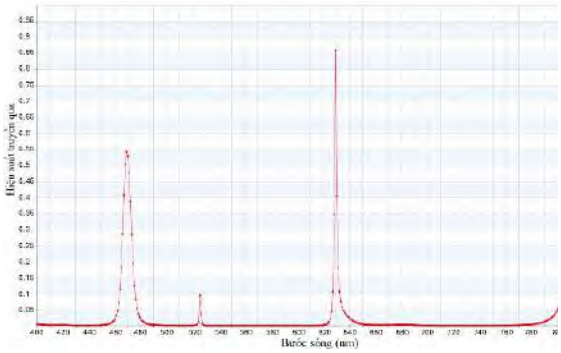
Bộ lọc sẽ cho truyền qua bước sóng λ_0 giữa dải phản xạ $\Delta\lambda = \lambda_1 - \lambda_2$.

Với điều kiện đó lọc ra được 25 cặp vật liệu thỏa mãn để tiến hành mô phỏng.

Sử dụng Matlab tính toán độ truyền qua của bộ lọc dựa trên chiết suất và độ dày quang học của các lớp, cung cấp phổ truyền qua sơ bộ. Sau khi có kết quả từ Matlab, các cặp vật liệu phù hợp được chuyển sang LightTools để mô phỏng chi tiết hơn. Mô hình của bộ lọc được xây dựng trực quan 3D có thể áp dụng trực tiếp khi sản xuất thực tế. Thông số đầu vào từ các dữ liệu đã tính toán bằng Matlab. Kết quả đo lường như biểu đồ cường độ, hiệu suất quang học, độ rọi, phổ truyền qua có thể trích xuất từ kết quả rất hữu ích khi so sánh với thực nghiệm.

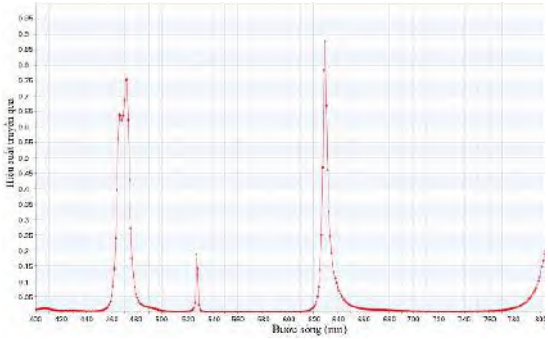
KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Từ 25 cặp vật liệu trên, kết quả của 6 cặp vật liệu điển hình được trình bày dưới đây, trong quá trình thiết kế mô phỏng bộ lọc được cấu tạo từ các lớp vật liệu chiết suất cao và thấp được sắp xếp một cách hợp lý và tính toán độ dày vật liệu thực tế phù hợp.



Hình 1: Phổ truyền qua của bộ lọc 2 bước sóng xanh, đỏ thiết kế bằng cặp vật liệu Ge/TiO_2

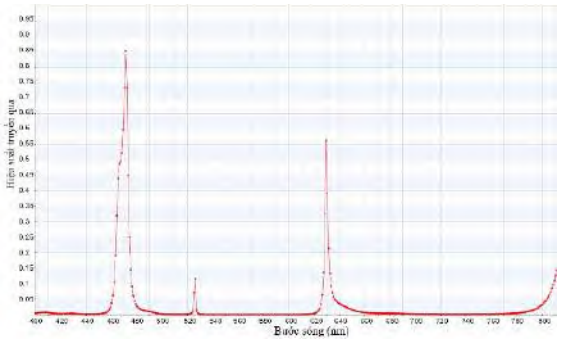
Hình 1 là phổ truyền qua của vật liệu cặp vật liệu Ge/TiO_2 được hiển thị từ dải 400-800 (nm), trục tung biểu thị hiệu suất có giá trị từ 0-1. Phổ truyền qua tại hai bước sóng mục tiêu 470 nm và 630 nm. Ở bước sóng xanh, hiệu suất là 0,54, rộng phổ 10 nm. Ở bước sóng đỏ, hiệu suất là 0,86, rộng phổ 4 nm và có một bước sóng 525 nm bị lọt qua với hiệu suất rất thấp 0,09.



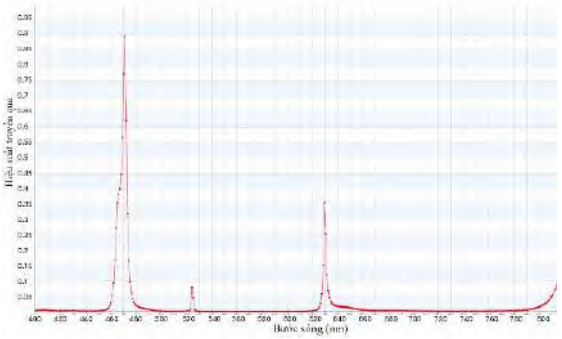
Hình 2: Phổ truyền qua của bộ lọc 2 bước sóng xanh, đỏ thiết kế bằng cặp vật liệu Bi_2O_3/SiO_2

Tương tự với cặp vật liệu Bi_2O_3/SiO_2 phổ truyền qua ở bước sóng xanh, hiệu suất là 0,75, rộng phổ 16 nm. Ở bước sóng đỏ, hiệu suất là 0,89, rộng phổ 5 nm và có một bước sóng 528 nm bị lọt qua với hiệu suất thấp 0,19 (Hình 2).

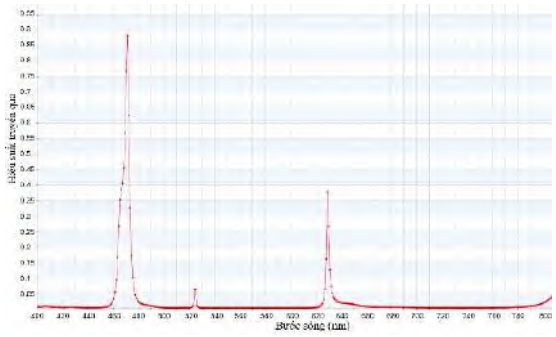
Với cặp vật liệu TiO_2/MgF_2, vùng bước sóng mục tiêu 470 nm hiệu suất truyền qua đạt 0,85, rộng phổ 12 nm. Trong khi đó vùng bước sóng mục tiêu 630 nm hiệu suất là 0,57, rộng phổ 5 nm. Với cặp vật liệu này vẫn có một bước sóng 528 nm bị lọt qua với hiệu suất thấp 0,12 (Hình 3).



Hình 3: Phổ truyền qua của bộ lọc 2 bước sóng xanh, đỏ thiết kế bằng cặp vật liệu TiO_2/MgF_2



Hình 4: Phổ truyền qua của bộ lọc 2 bước sóng xanh, đỏ thiết kế bằng cặp vật liệu TiO_2/Na_3AlF_6

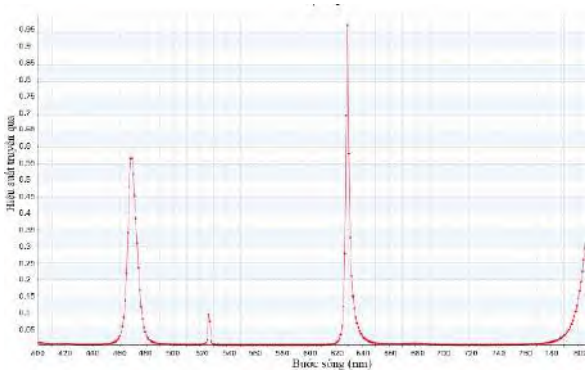


Hình 5: Phổ truyền qua của bộ lọc 2 bước sóng xanh, đỏ thiết kế bằng cặp vật liệu Bi_2O_3/MgF_2.

Hình 4 là thay thế cặp vật liệu TiO_2/Na_3AlF_6 phổ truyền qua thu được tại hai bước sóng xanh, đỏ lần lượt có hiệu suất là 0,90 và 0,35 và độ rộng phổ tương ứng 11 nm và 4 nm. Vẫn tồn tại bước sóng 524 nm bị lọt qua với hiệu suất thấp 0,08.

Tiếp tục tiến hành mô phỏng với cặp vật liệu Bi_2O_3/MgF_2, kết quả cho thấy ở bước sóng xanh, hiệu suất là 0,88, rộng phổ 11 nm. Ở bước sóng đỏ, hiệu suất là 0,37, rộng phổ 5 nm. Bước sóng lọt qua tại 525 nm với hiệu suất 0,06 (Hình 5).

Phổ truyền qua của vật liệu Ge/Bi_2O_3 cho hiệu suất là 0,57, rộng phổ 16 nm với bước sóng mục tiêu 470 nm và hiệu suất là 0,97, rộng phổ 7 nm với bước sóng mục tiêu 630 nm. Bước sóng 527 nm bị lọt qua với hiệu suất 0,09 (Hình 6).



Hình 6: Phổ truyền qua của bộ lọc 2 bước sóng xanh, đỏ thiết kế bằng cặp vật liệu Ge/Bi_2O_3

Từ đánh giá trên các kết quả 6 cặp vật liệu, với yêu cầu đặt ra lọc được 2 bước sóng xanh và đỏ, hiệu suất lọc cao và có độ rộng phổ rộng nằm trong dải đỏ (620-660 nm) và vùng xanh lam (430-470 nm). Ngoài ra vật liệu phổ biến nhất và có chi phí hợp lý trên thị trường. Bốn cặp vật liệu tiềm năng nhất có thể dùng để thiết kế cho bộ lọc trong thực tế là: Bi_2O_3/SiO_2; Ge/TiO_2; TiO_2/MgF_2 và Ge/Bi_2O_3. Trong đó, 2 cặp Ge/TiO_2 và Ge/Bi_2O_3 có hiệu suất truyền qua tại bước sóng xanh và đỏ cao hơn hẳn các cặp vật liệu khác. Đồng thời, hai cặp Bi_2O_3/SiO_2 và TiO_2/MgF_2 được đề xuất thêm vì tiêu chí độ rộng phổ gần với yêu cầu phát triển của cây, có giá thành hợp lý cũng như phổ biến hơn Ge. Mặc dù đều có bước sóng không mong muốn bị lọt qua bộ lọc tuy nhiên hiệu suất rất nhỏ. Trên cơ sở đó chúng tôi đưa ra bảng các thông số thiết kế như Bảng 2.

Trong đó, cặp TiO_2/MgF_2 đã được nghiên cứu chế tạo làm bộ lọc màu phản xạ truyền cao bằng cách xếp chồng các lớp mỏng TiO_2 và MgF_2. Các bộ lọc này thể hiện hiệu suất truyền và phản xạ cao tại các bước sóng cụ thể, phù hợp cho các ứng dụng trong hiển vi huỳnh quang và thiết bị quang học [6].

Bảng 2. Bảng các thông số thiết kế cho các vật liệu đề xuất

Vật liệu	Chiết suất (n)	Chiều dày thực tế của mỗi lớp thiết kế cho bước sóng xanh ($\frac{\lambda_{xanh}}{4.n}$) (nm)	Chiều dày thực tế của mỗi lớp thiết kế cho bước sóng đỏ ($\frac{\lambda_{đỏ}}{4.n}$) (nm)
Ge	4,2	27,98	37,5
TiO_2	2,4	48,96	65,63
Bi_2O_3	2,45	47,96	64,29
SiO_2	1,46	80,48	107,88
MgF_2	1,38	85,14	114,13

Các cặp còn lại, chưa có nhiều nghiên cứu công bố rộng rãi về việc sử dụng các cặp vật liệu này trong chế tạo bộ lọc quang phổ. Tuy nhiên, Bi_2O_3 và Ge có tiềm năng trong các ứng dụng quang học do đặc tính chiết suất cao và khả năng truyền dẫn tốt trong vùng hồng ngoại.

KẾT LUẬN

Bộ lọc quang phổ hai bước sóng đã được thiết kế dựa trên nguyên lý buồng cộng hưởng Fabry-Perot (FPR) và gương điện môi đa lớp, tập trung vào việc truyền qua ánh sáng xanh (470 nm) và đỏ (630 nm). Thiết kế sử dụng N = 4 lần lặp cấu trúc (HL) cho mỗi phần của buồng cộng hưởng để đạt độ rộng phổ phù hợp cho cây trồng và tối ưu chi phí. Hiệu suất truyền qua: bộ lọc điều chỉnh đạt hiệu suất 0,95 cho xanh và 0,71 cho đỏ. Độ rộng phổ trung bình nằmtrong dải cho phép thích hợp với sinh trưởng của cây trồng. Bốn cặp vật liệu tiềm năng được đề xuất bao gồm Bi_2O_3/SiO_2; Ge/TiO_2; TiO_2/MgF_2 và Ge/Bi_2O_3. Trong đó, 2 cặp Ge/TiO_2 và Ge/Bi_2O_3 thể hiện hiệu suất truyền qua cao nhất.

Các kết quả nghiên cứu và mô phỏng này tạo cơ sở vững chắc cho việc chế tạo các bộ lọc quang học trong thực tế, ứng dụng vào việc xây dựng các hệ thống điện-nông trong tương lai.

Lời cảm ơn: Công trình này được thực hiện với sự hỗ trợ về kinh phí của nhiệm vụ HTQT với Hàn Quốc mã số QTKR01.03/23-24.

Tài liệu tham khảo

1. J. Chory, et al., Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A., 93, 22, 12066-12071 (1996).
2. W. Liu, et al., Sol. Energy, 162, 84-94 (2018).
3. B. Belyaev, V. Tyurnev, V. Shabanov, Opt. Lett., 39, 12, 3512-3515 (2014).
4. S. Orfanidis, Electromagnetic Waves and Antennas, Rutgers University, New Brunswick, NJ, USA (2016).
5. H. Vu, et al., Energies, 15, 2217 (2022).
6. V.R. Shrestha, C.-S. Park, I. Koirala, S.-S. Lee, D.-Y. Choi, J. Opt. Soc. Korea, 19, 6, 566-574 (2015).

NGHIÊN CỨU, CHẾ TẠO MÀNG MỎNG ĐỒNG OXIT BẰNG PHƯƠNG PHÁP PHÚN XẠ SỬ DỤNG LÀM KÊNH DẪN CHO TRANSISTOR MÀNG MỎNG

Nguyễn Thị Ánh[1,*], Nguyễn Đức Thành[1], Vũ Hoàng Việt[1], Nguyễn Trần Thuật[1,2]

[1]Trung tâm Nano và Năng lượng, Khoa Vật lý, Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội
[2]Viện Bán dẫn và Vật liệu tiên tiến, Công viên Công nghệ cao và Đổi mới sáng tạo, Đại học Quốc gia Hà Nội

*Email: nguyenthianh_t66@hus.edu.vn

Tóm tắt:

Đồng oxit (CuO_x) được biết đến là vật liệu bán dẫn oxit kim loại được quan tâm nhờ chi phí sản xuất thấp, quy trình chế tạo đơn giản và tiềm năng ứng dụng rộng rãi trong các thiết bị quang học và vi linh kiện điện tử. Việc sử dụng CuO_x làm kênh dẫn trong transistor màng mỏng (TFT) nổi bật như một hướng nghiên cứu đầy triển vọng. Hiện nay, nhiều kỹ thuật khác nhau đã được sử dụng để chế tạo màng mỏng CuO_x, bao gồm sol-gel, lắng đọng hơi hóa học và phún xạ. Trong đó, phương pháp phún xạ là phương pháp lắng đọng vật lý nổi bật bởi màng mỏng có độ tinh khiết và đồng đều cao, dễ dàng hiệu chỉnh tỉ lệ thành phần trong màng mỏng với độ chính xác cao và có khả năng tương thích với các quy trình chế tạo công nghiệp. Trong nghiên cứu này, màng mỏng đồng oxit được chế tạo bằng phương pháp phún xạ sẽ được khảo sát các tính chất vật lý và điện trở nhằm đánh giá chất lượng lắng đọng màng mỏng, đồng thời phân tích các yếu tố ảnh hưởng như điều kiện ủ nhiệt nhằm mục đích cải thiện quy trình chế tạo màng mỏng đồng oxit, qua đó tối ưu hóa hiệu suất hoạt động của các linh kiện điện tử dựa trên nền vật liệu này. Ngoài ra, quy trình chế tạo TFT cũng được thực hiện trên phiến silic sử dụng màng mỏng CuO_x làm kênh dẫn. Sau khi hoàn thành quy trình chế tạo các linh kiện được đo hiệu ứng trường nhằm khảo sát ảnh hưởng bởi điều kiện phún xạ màng mỏng tới chất lượng chế tạo linh kiện.

Từ khóa: Màng mỏng, oxit bán dẫn kim loại, CuO_x, transistor màng mỏng.

GIỚI THIỆU

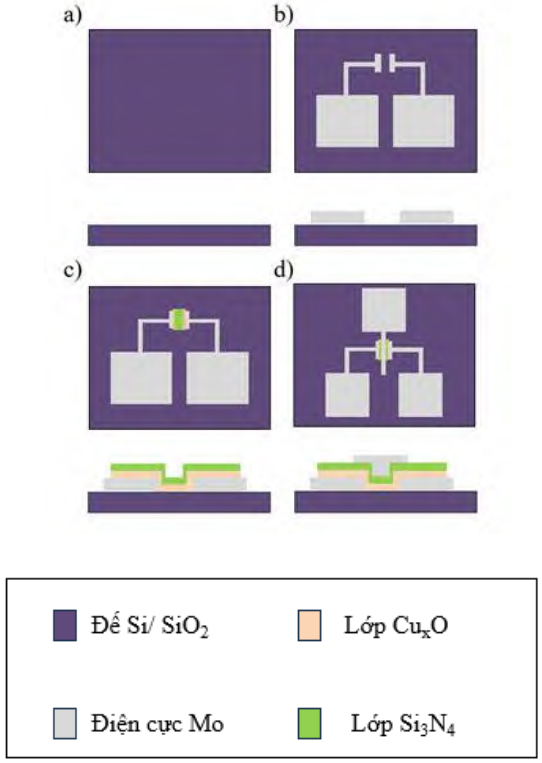
Trong vài thập kỷ qua, oxit bán dẫn kim loại đã nhận được sự quan tâm nhờ vào những đặc tính vượt như độ dẫn điện cao ứng với độ trong suốt quang học tốt trong phạm vi khả kiến, giá thành rẻ dễ dàng mua bán. Những đặc điểm này đã khiến vật liệu bán dẫn oxit kim loại được quan tâm nghiên cứu trở thành các công nghệ lõi ứng dụng điện tử, quang điện tử và đặc biệt là vật liệu bán dẫn màng mỏng. Đồng oxit được biết đến như một oxit bán dẫn kim loại loại p. Với độ trong suốt cao và độ linh động hạt tải tuyệt vời, độ rộng vùng cấp của CuO_x rộng trong dải từ 1.3-2.17 eV [1]. Vật liệu CuO_x màng mỏng được nghiên cứu chế tạo trong các thiết bị quang tử [2], cảm biến khí [3] và cả trong pin mặt trời [4]. Bởi hoạt động như một bán dẫn loại p, CuO_x cũng là vật liệu tiềm năng sử dụng làm kênh dẫn trong linh kiện transistor màng mỏng do tính chất không độc hại, giá cả phải chăng, tính di động cao và chi phí sản xuất thấp. Nhiều nghiên cứu cho thấy các phương pháp lắng đọng như lắng đọng laser xung (PLD) [5], phun magnetron [6] và bay hơi nhiệt [7] đều có thể lắng đọng Cu_xO. Trong đó lắng đọng phún xạ magnetron nổi bật với khả năng kiểm soát chính xác thành phần hóa học và đạt được tốc độ lắng đọng cao ở nhiệt độ nền tương đối thấp [8]. Trong báo cáo này, quy trình khảo sát lắng đọng màng mỏng CuO_x bằng phương pháp phún xạ súng từ sẽ được trình bày. Điều kiện nhiệt độ của đế trong quá trình phún xạ sẽ được khảo sát ở nhiệt độ nước làm mát 13 ^oC và ở các nhiệt độ gia nhiệt cao 300 ^oC, 500 ^oC và 700 ^oC sẽ được đánh giá độ kết tinh cũng như các tính chất quang học và độ rộng vùng cấp của màng mỏng được chế tạo. Linh kiện transistor màng mỏng cũng được chế tạo với kênh dẫn được sử dụng là màng mỏng kim loại oxit bán dẫn CuO_x được chế tạo hoàn tất cả khảo sát đường đặc trứng IV của linh kiện.

THỰC NGHIỆM

Màng mỏng CuO_x được chuẩn bị lắng đọng trên đế Si và corning có kích thước 1,5×1,5 cm^2. Đầu tiên mẫu sẽ được đưa vào buồng chân không làm sạch ở áp suất dưới 5×10^{-6} torr sau đó các khí Ar và O_2 sẽ được đưa vào buồng với tỉ lệ (7-3) với áp suất làm việc là $7,5\times10^{-3}$ torr. Công suất phún xạ bia đồng với nguồn DC được đặt ở 50 W. Trong đó các mẫu chuẩn bị trên corning sẽ được đo các phép đo UV-vis và XRD để quan sát cấu trúc mạng tinh thể. Các mẫu được chuẩn bị trên đế Si sẽ được đưa đi đo EDX nhằm khảo sát thành phần nguyên tô trong màng mỏng và độ đồng đều của quy trình phún xạ.

Quy trình chế tạo transistor màng mỏng được thực hiện gồm nhiều bước lắng đọng ăn mòn và 3 bước quang khắc tạo hình cho linh kiện. Toàn bộ quy trình sẽ được thực hiện trên phiến Si 4 inch đã được oxit hóa ướt bề mặt. Các bước chế tạo được thực hiện lần lượt theo các bước trong Hình 1.

Bắt đầu chế tạo màng mỏng kim loại Mo sẽ được lắng đọng bằng phương pháp phún xạ sau đó thực hiện quang khắc và ăn mòn bằng dung dịch hỗn hợp axit H_3PO_4:HNO_3:CH_3COOH:DI theo tỉ lệ lần lượt là (45:27:3:100) để tạo hình điện cực máng và điện cực kênh như trong Hình 1b.



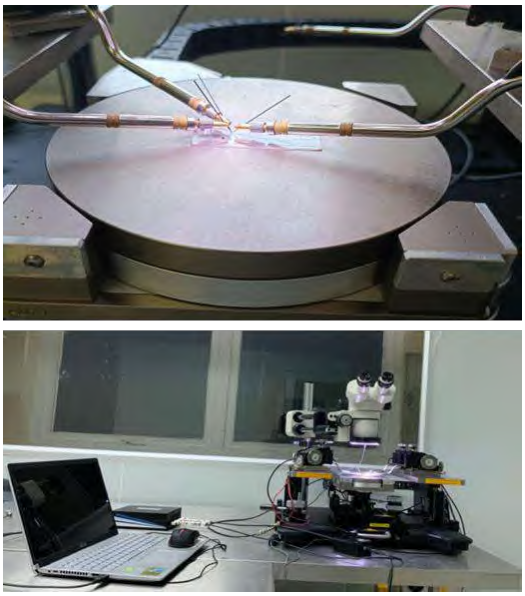
Hình 1: Hình ảnh mình họa của mặt cắt và từ trên xuống của TFT trong quá trình chế tạo

Sau đó màng mỏng CuO_x và lớp bảo vệ Si_3N_4 sẽ được lắng đọng lần lượt bằng phương pháp phún xạ và lắng đọng hóa hơi tăng cường plasma (PECVD). Màng mỏng Si_3N_4 được lắng đọng với khí SiH_4 và NH_3 với tỉ lệ khí là (1:16) ở 0,3 torr và công suất nguồn RF tạo plasma được đặt ở 7 W với độ dày màng mỏng trong khoảng 100 nm. Sau khi được quang khắc và ăn mòn tạo hình ta được hình ảnh kênh dẫn như trong Hình 1c. Cuối cùng điện cực cổng được tạo hình lên trên cùng của kênh dẫn và ta được sản phẩm cuối cùng như trong Hình 1d.

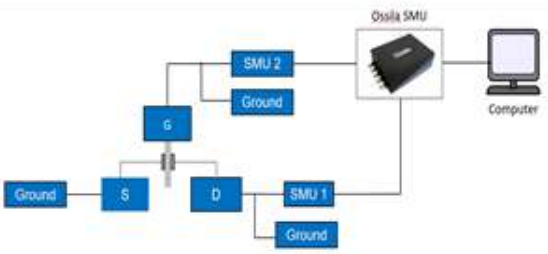
Sau khi hoàn thành quy trình chế tạo phiến Si sẽ được cắt thành các chip nhỏ như trong Hình 2.

Hình 2: các chip sau khi được cắt thành các chip nhỏ để tiến hành đo đường đặc trưng IV

Hệ đo trạm mũi dò được sử dụng để kết nối điện với các điện cực cổng, máng và nguồn như trong Hình 3. Trong đó điện cực nguồn được nối với đất có thế năng bằng 0 V, điện cực cổng và điện cực máng được điều khiển và đo cường độ dòng điện nhờ hệ đo cấp nguồn Ossila dual source mã số P2005A2 được biểu diễn trong Hình 4.



Hình 3: Hệ đo hiệu ứng điện trường của chip TFT sau khi chế tạo hoàn tất

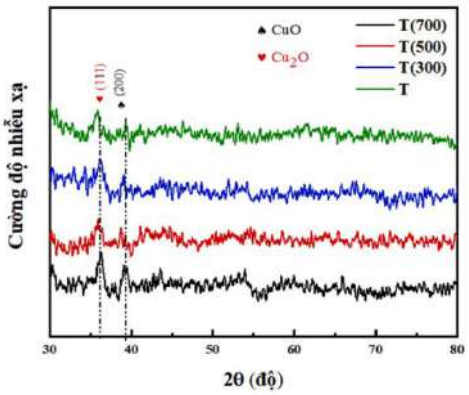


Hình 4: Sơ đồ mạch điện kết nối đo điện của hệ probe-station

Điện cực nguồn (V_{ds}) và điện cực cổng (V_{gs}) sẽ được cấp nguồn thế từ -10 V đến 10 V và đo dòng điện I_{ds} để khảo sát hiệu ứng gia nhiệt của đế trong quá trình phún xạ ảnh hưởng đến hiệu ứng trường của linh kiện.

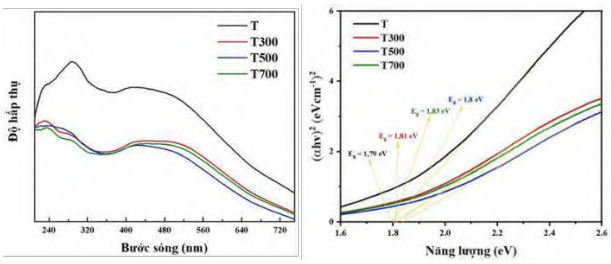
KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Kết quả đo phổ XRD được trình bày trong Hình 5.



Hình 5: Biểu đồ nhiễu xạ tia X màng mỏng CuO_x trên đế corning được lắng đọng ở nhiệt độ nước làm mát, 300 °C, 500 °C và 700 °C

Dựa vào kết quả XRD cho thấy có xuất hiện các đỉnh của tinh thể đồng CuO và Cu_2O. Đỉnh của mẫu phún xạ ở 700 °C có cường độ nhiễu xạ rõ nhất chứng tỏ màng tinh thể CuO_x được kết tinh tốt nhất ở nhiệt độ cao trong quá trình phún xạ.



Hình 6: Phổ hấp thụ UV-vis của các mẫu màng mỏng và phổ tính độ rộng vùng cấm của vật liệu CuO_x với các nhiệt độ phún xạ khác nhau

Kết quả đo UV-vis được cho thấy mẫu màng mỏng được ủ ở nhiệt độ cao cho độ trong suốt cao hơn. Điều này có thể dễ dàng giải thích do độ kết tinh cao của mạng tinh thể cho ánh sáng khả kiến truyền qua tốt hơn.

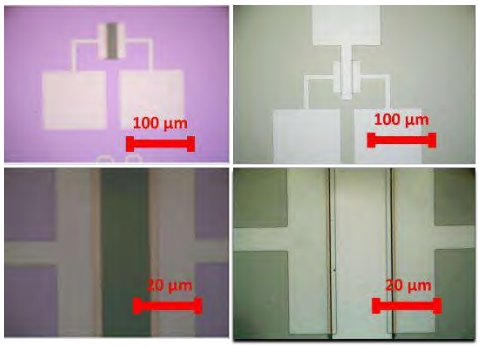
Độ rộng vùng cấm của màng mỏng Không thay đổi nhiều xấp xỉ 1,8 eV. Như vậy nhiệt độ phún xạ không có ảnh hưởng lớn đến độ rộng vùng cấm của màng mỏng. Kết quả EDS được đo trên các mẫu CuO_x màng mỏng được trình bày trong Bảng 1:

Bảng 1: Tỉ lệ thành phần của các mẫu CuO_x màng mỏng được chế tạo trên đế Si phún xạ ở các nhiệt độ đế khác nhau

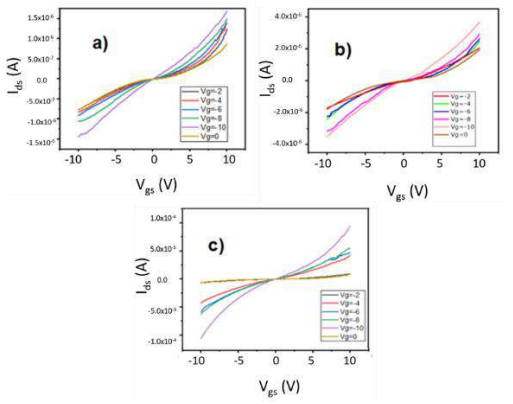
Các mẫu	Thành phần Oxy (%)	Thành phần Cu (%)	Thành phần Si (%)	Thành phần Al (%)
M1 (700 °C)	53,26	15,22	23,58	7,3
M2 (500 °C)	54,06	15,12	23,49	7,34
M3 (300 °C)	53,65	15,42	24,09	7,65
M4 (13 °C)	54,65	14,98	23,26	7,31

Kết quả đo EDX cho thấy thành phần của Cu và O_2 trong màng mỏng có độ tương đồng cao điều này chứng minh cho độ đồng đều khi chế tạo màng mỏng bằng phương pháp phún xạ.

Kết quả chế tạo linh kiện TFT được thể hiện trong Hình 7. Các mẫu được chụp kính hiển vi điện tử cho thấy các chi tiết được hoàn thiện tốt với độ sai lệch giữa các mặt nạ dưới 0,3 µm và chi tiết nhỏ nhất có thể quang khắc đạt 5 µm đối với quy trình chế tạo này.



Hình 7: Hình ảnh kính hiển vi điện tử của một linh kiện TFT trên chip gồm các điện cực màu trắng và kênh dẫn màu xanh lá cây



Hình 8: Kết quả đo đặc trưng IV của TFT kênh dẫn phún xạ ở a) 300 °C; b) 500 °C; c) 700 °C

Dựa vào hình ảnh kính hiển vi cho thấy cấu trúc của linh kiện đã được chế tạo hoàn tất. Như vậy quy trình đo đường đặc trưng I-V tiếp theo sẽ được thực hiện đo trên linh kiện ở trong Hình 7. Kết quả đo được biểu diễn trong Hình 8.

Trong Hình 8 độ dẫn điện của kênh dẫn được thay đổi rõ dệt khi áp điện thế Vg lên điện cực cổng. Thế được áp lên là thế âm do kênh dẫn thể hiện tính chất của bán dẫn loại p. Đặc biệt độ thay đổi cường độ dòng điện ở Vg = -10 V của mẫu phún xạ ở 700 ^{o}C là tốt nhất lên đến 2 bậc tự do. Như vậy hiệu ứng trường của kênh dẫn CuO_x lắng đọng bằng phương pháp phún xạ có gia nhiệt cho đế đạt hiệu quả tốt ở nhiệt độ cao. Tuy nhiên các điều kiện ở nhiệt độ cao hơn chưa khảo sát được do hạn chế của trang thiết bị sẽ được tối ưu trong các nghiên cứu sắp tới.

KẾT LUẬN

Dựa vào các kết quả thu được tự nghiên cứu cho thấy. Ảnh hưởng của điều kiện gia nhiệt cho đế trong quá trình phún xạ màng mỏng CuO_x giúp cải thiện khả năng kết tinh của màng mỏng giúp thay đổi đáng kể hiệu ứng trường cho linh kiện TFT màng mỏng. Nghiên cứu cũng trình bay quy trình hoàn thiện để chế tạo linh kiện TFT màng mỏng sử dụng các phương pháp chế tạo MEMS đạt được độ lệch giữa các mask nhỏ dưới 0,3 µm trên phiến Si 4 inch. Các kết quả cho thấy tiềm năng của việc ứng dụng màng mỏng CuO_x trong TFT và các linh kiện khác như cảm biến cũng sẽ được nghiên cứu và phát triển cho các dự án sau này. Trong tương lai nhóm nghiên cứu sẽ phát triển thêm quy trình chế tạo để ứng dụng TFT màng mỏng cho mảng ma trận cảm biến.

Lời cảm ơn: Công trình này được thực hiện với sự hỗ trợ về học thuật và tài chính từ đề tài mã số QG.24.89 thuộc Chương trình nghiên cứu trọng điểm cấp ĐHQGHN, chủ trì bởi trường ĐHKHTN-ĐHQGHN.

Tài liệu tham khảo

1. K.C. Sanal, L.S. Vikas, and M.K. Jayaraj, Applied Surface Science , 297, 153-157, (2014).
2. S. Dolai, R. Dey, S. Das, S. Hussain, R. Bhar, A.K. Pal, Journal of Alloys and Compounds, 15, 456-464, (2017).
3. Rydosz, coating, 8, 12, 425, (2018).
4. V. Ramya, K. Neyvasagam, R. Chandramohan, S. Valanarasu, Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 26, 8489-8496, (2015).
5. D.P. Norton, Materials Science and Engineering: R: Reports, 43, 139-247 (2004).
6. M. Izaki, T. Shinagawa, Mizuno. K, Y. Ida, M. Inaba, and A. Tasaka, Journal of Physics D: Applied Physics, 40, 3326-3329 (2007).
7. K. Santra, P. Chatterjee, and S. P. Sen Gupta, Solar Energy Materials and Solar Cells, 57, 345-358 (1999).
8. Zhu, H., Zhang, J., Li, C., Pan, F., Wang, T., & Huang, B, Thin Solid Films, 517, 5700-5704 (2009).

NGHIÊN CỨU SỰ ẢNH HƯỞNG CỦA XỬ LÝ NHIỆT LÊN CÁC TÍNH CHẤT CỦA MÀNG MỎNG Sb_2Se_3

Nguyễn Thị Hồng Nhung[1], Phạm Việt Tùng[1], Lưu Bá Hoàng Anh[1], Phạm Anh Tuân[2], Trần Quốc Hoàn[3], Nguyễn Đăng Tuyên[1], Nguyễn Duy Cường[1,*]

[1]Khoa Vật liệu điện tử và linh kiện, Trường Vật liệu, Đại học Bách khoa Hà Nội, Số 1 Đại Cồ Việt, Bạch Mai, Hà Nội
[2]Khoa Kỹ thuật điện, Trường Đại học Điện lực, Số 235 Hoàng Quốc Việt, Nghĩa Đô, Hà Nội
[3]Khoa Điều khiển và Tự động hóa, Trường Đại học Điện lực, Số 235 Hoàng Quốc Việt, Nghĩa Đô Hà Nội

*Email: cuong.nguyenduy@hust.edu.vn

Tóm tắt:

Trong nghiên cứu này, màng mỏng antimony triselenide (Sb_2Se_3) đã được chế tạo thành công trên đế diselenide molybdenum bằng phương pháp phún xạ magnetron sử dụng nguồn xoay chiều. Các màng mỏng Sb_2Se_3 thu được sau quá trình lắng đọng có cấu trúc vô định hình. Sau đó, các màng mỏng Sb_2Se_3 được xử lý nhiệt ở các nhiệt độ khác nhau từ 240 °C đến 300 °C trong môi trường hơi selen, nhằm nâng cao độ kết tinh, với thời gian ủ nhiệt là 20 phút. Màng mỏng sau khi xử lý nhiệt đã có sự cải thiện đáng kể về cấu trúc tinh thể, độ kết tinh và kích thước tinh thể. Đáng chú ý, điện trở suất của màng giảm và nồng độ hạt tải tăng khi nhiệt độ xử lý tăng. Cụ thể, màng mỏng được xử lý ở nhiệt độ trên 240 °C bắt đầu kết tinh tốt hơn so với ban đầu. Màng mỏng thu được có đặc tính quang điện tốt nhất được xử lý nhiệt tại 300 °C trong 20 phút với kích thước hạt tinh thể trung bình khoảng 700 nm và bề dày màng khoảng 300 nm. Màng mỏng Sb_2Se_3 thu được là bán dẫn loại p với nồng độ lỗ trống là $5,11\times10^{17}$ cm^{-1} và bề rộng vùng cấm là 1,15 eV. Điện trở suất của vật liệu Sb_2Se_3 giảm từ 4,83 Ω·cm xuống 3,53 Ω·cm tương ứng với nhiệt độ là 240 °C và 300 °C. Những kết quả thu được cho thấy nhiệt độ ủ là yếu tố chính ảnh hưởng đến tính chất quang điện của vật liệu Sb_2Se_3. Ngoài ra, màng mỏng Sb_2Se_3 với cấu trúc và đặc tính trên có tiềm năng ứng dụng làm lớp hấp thụ trong pin mặt trời màng mỏng.

Từ khóa: Màng mỏng Sb_2Se_3, phương pháp phún xạ, xử lý nhiệt, lớp hấp thụ ánh sáng, pin mặt trời.

GIỚI THIỆU

Gần đây, vật liệu antimony selenide (Sb_2Se_3) đã được nghiên cứu rộng rãi trong ứng dụng làm lớp hấp thụ ánh sáng nhờ tính chất quang điện và cấu trúc tinh thể độc đáo [1-3]. Vật liệu Sb_2Se_3 là bán dẫn trực tiếp với bề rộng vùng cấm từ 1,0-1,3 eV, giá trị nằm trong khoảng lý tưởng cho việc hấp thụ ánh sáng mặt trời [4]. Ngoài ra, hệ số hấp thụ ánh sáng của Sb_2Se_3 cao (> 10^5 cm^{-1}), cho phép màng mỏng có bề dày chỉ vài trăm nanomet (nm) vẫn có thể hấp thụ hiệu quả năng lượng mặt trời [5]. Hơn nữa, Sb_2Se_3 là bán dẫn nhị nguyên kết tinh bền vững ở dạng trực thoi. Cụ thể, vật liệu này được cấu thành từ antimony và selen, là các nguyên tố tương đối phổ biến với chi phí thấp hơn nhiều so với indium hay gallium, và có thể được tái chế dễ dàng [4]. Đáng chú ý, Sb_2Se_3 có cấu trúc tinh thể gần như một chiều, gồm các dải ribbon $[Sb_4Se_6]n$ được sắp xếp dọc theo trục c (hướng tinh thể [001]) trong cấu trúc tinh thể. Các nguyên tử Sb và Se trong dải ribbon $[Sb_4Se_6]n$ liên kết với nhau bằng các liên kết cộng hóa trị mạnh giữa Sb - Se dọc theo hướng tinh thể [001] [5]. Ngược lại, với hướng tinh thể [100] và [010], các dải $[Sb_4Se_6]n$ liên kết với nhau bằng lực tương tác yếu Van der Waals [4, 6]. Liên kết cộng hóa trị trong các ribbon mang lại khả năng vận chuyển điện tích vượt trội dọc theo hướng trục c, trong khi các liên kết Van der Waals yếu giữa các dải ribbon làm hạn chế sự vận chuyển điện tích theo phương vuông góc [7]. Do đó, cấu trúc tinh thể này có khả năng giảm thiểu tái hợp không bức xạ của các cặp điện tử và lỗ trống, từ đó cải thiện hiệu suất quang điện của màng [8].

Mặc dù Sb_2Se_3 có nhiều ưu điểm nổi bật nhưng việc ứng dụng trong pin mặt trời màng mỏng vẫn gặp không ít thách thức. Đặc biệt, chế tạo màng mỏng có chất lượng cao với độ kết tinh tốt, kích thước hạt lớn và tính chất điện phù hợp vẫn là vấn đề cần được nghiên cứu sâu. Trong nghiên cứu này, màng mỏng Sb_2Se_3 được chế tạo thông qua quy trình hai bước hiệu quả nhằm tăng độ kết tinh và giảm thiểu khuyết tật chỗ trống selen trong quá trình phún xạ. Trước khi lắng đọng lớp vật liệu Sb_2Se_3, chúng tôi tiến hành lắng đọng lớp vật liệu molybdenum (Mo), sau đó thực hiện selen hóa lớp Mo để tạo thành lớp vật liệu diselenide molybdenum ($MoSe_2$). Lớp $MoSe_2$ không chỉ cải thiện khả năng tiếp xúc giữa lớp Mo và lớp hấp thụ mà còn góp phần định hướng tốt hơn cho các dải ribbon trong Sb_2Se_3 trong quá trình lắng đọng. Qua đó, tối ưu hóa quá trình vận

chuyển điện tích và giảm tổn thất hiệu suất quang điện [9]. Tiếp theo, màng mỏng Sb_2Se_3 được phún xạ trực tiếp trên lớp $MoSe_2$. Quy trình này bao gồm: (i) lắng đọng Sb_2Se_3 bằng phương pháp phún xạ xoay chiều; (ii) xử lý nhiệt màng Sb_2Se_3 trong môi trường giàu selen. Ở đây, nhiệt độ ủ Sb_2Se_3 bên trong hộp than chì được khảo sát để xác định điều kiện xử lý nhiệt tối ưu. Quy trình chế tạo này giúp tiết kiệm chi phí, dễ triển khai và có khả năng bù selen nhằm giảm các khuyết tật do chỗ trống nguyên tử selen [10]. Từ các kết quả thu được, điều kiện tối ưu để chế tạo Sb_2Se_3 có độ kết tinh cao và thành phần pha mong muốn là 300 °C trong 20 phút. Màng mỏng thu được là chất bán dẫn loại p với bề rộng vùng cấm xấp xỉ khoảng 1,15 eV.

THỰC NGHIỆM

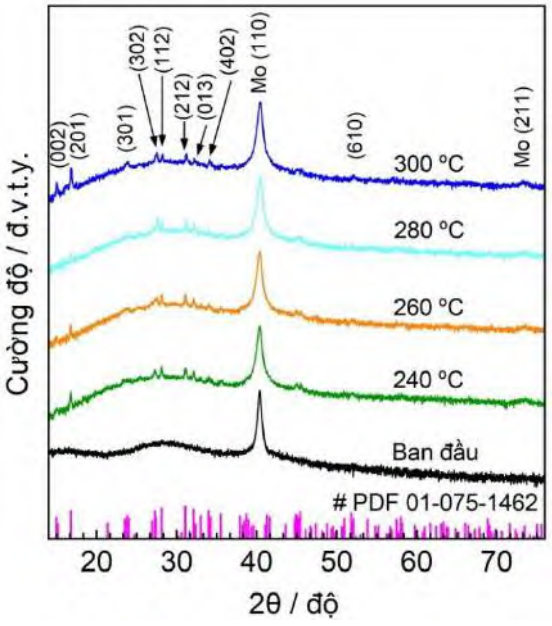
Bảng 1: Điều kiện phún xạ màng mỏng Mo và Sb_2Se_3

Màng	Mo	Sb_2Se_3
Nguồn phún xạ	Một chiều	Xoay chiều
Bia phún xạ	Mo	Sb_2Se_3
Thời gian phún xạ	30 phút	60 phút
Áp suất ban đầu	5.10^{-6} Torr	5.10^{-6} Torr
Áp suất phún xạ	5.10^{-3} Torr	5.10^{-3} Torr
Nhiệt độ	200 °C	30 °C
Công suất	150 W	60 W
Lưu lượng argon	20 sccm	20 sccm

Đầu tiên, các đế thủy tinh có kích thước 5 cm × 5 cm, bề dày 2 mm được làm sạch bằng acetone và nước cất kết hợp rung siêu âm ở nhiệt độ phòng để loại bỏ tất cả tạp chất trên bề mặt đế. Tiếp theo, màng mỏng Mo được lắng đọng và selen hoá ở nhiệt độ 300 °C trong 30 phút để thu được màng mỏng $MoSe_2$. Sau đó, lớp vật liệu Sb_2Se_3 được lắng đọng trên đế $MoSe_2$ bằng phương pháp phún xạ. Cuối cùng, tiến hành xử lý nhiệt Sb_2Se_3 trong môi trường khí selen với các nhiệt độ xử lý lần lượt là 240 °C, 260 °C, 280 °C và 300 °C trong 20 phút. Trong quá trình xử lý nhiệt, khí nitơ với lưu lượng nhỏ được bơm vào liên tục để duy trì môi trường khí trơ bên trong lò nhằm đảm bảo chất lượng và tính ổn định của màng mỏng. Các thông số chi tiết về điều kiện lắng đọng các màng mỏng Mo và Sb_2Se_3 được liệt kê trong Bảng 1.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

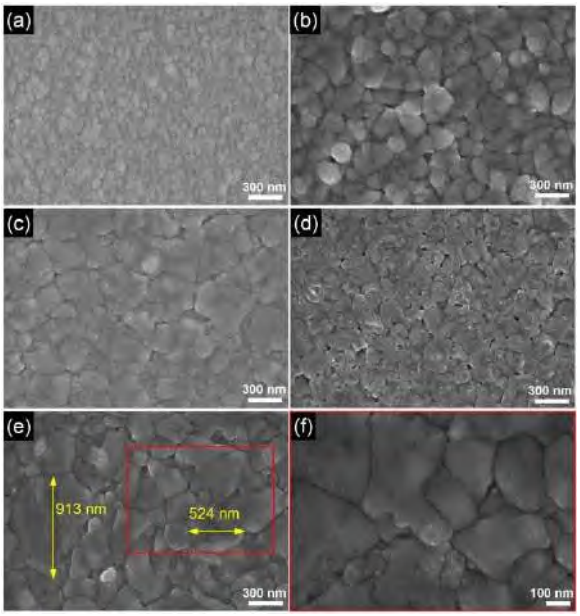
Giản đồ nhiễu xạ tia X của màng mỏng Sb_2Se_3 trước và sau khi xử lý nhiệt ở các nhiệt độ 240 °C, 260 °C, 280 °C và 300 °C được thể hiện trên Hình 1. Trước khi xử lý nhiệt, không quan sát được các đỉnh nhiễu xạ của Sb_2Se_3 do màng mỏng có cấu trúc vô định hình sau quá trình phún xạ. Sau khi xử lý nhiệt, tất cả các màng đều xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ tại các góc 2θ = 15,2°, 16,8°, 23,8°, 27,3°, 28,2°, 31,1°, 32,1°, 34,1° và 52,0°, tương ứng với các mặt phẳng tinh thể (002), (201), (301), (302), (112), (212), (013), (402) và (610) của vật liệu Sb_2Se_3 trực thoi (JCPDS số 01-075-1462, Pbnm). Việc xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ này cho thấy quá trình xử lý nhiệt giúp các màng mỏng Sb_2Se_3 kết tinh tốt hơn, màng mỏng chuyển từ trạng thái vô định hình sang tinh thể. Ngoài ra, cũng quan sát được các đỉnh nhiễu xạ của Mo tại 2θ = 40,8° và 73,3°, tương ứng với mặt tinh thể (110) và (211) của vật liệu Mo. Các đỉnh nhiễu xạ của lớp $MoSe_2$ không được nhìn thấy trong giản đồ; nguyên nhân có thể do lớp $MoSe_2$ quá mỏng.



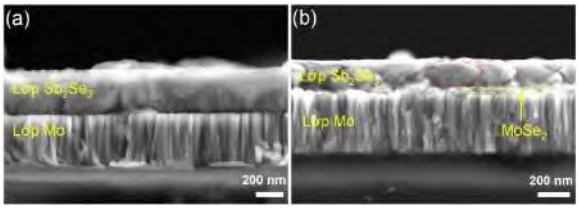
Hình 1: Giản đồ nhiễu xạ của các mẫu màng mỏng Sb_2Se_3 được lắng đọng trên đế $MoSe_2$ và xử lý ở các nhiệt độ khác nhau trong 20 phút

Hình 2 thể hiện ảnh SEM của màng mỏng Sb_2Se_3 trước khi ủ (a) và sau ủ ở các nhiệt độ 240 °C (b), 260 °C (c), 280 °C (d) và 300 °C (e, f). Ban đầu, màng mỏng Sb_2Se_3 ở trạng thái vô định hình. Sau khi xử lý nhiệt, các màng bắt đầu kết tinh tốt hơn và kích thước tinh thể tăng lên đáng kể. Sự gia tăng kích thước tinh thể là do sự dịch chuyển của các ranh giới hạt nhằm giảm năng lượng tại ranh giới các hạt [11]. Đáng chú ý, tại nhiệt độ ủ 280 °C, kích thước tinh thể có xu hướng giảm, có thể do sự cạnh tranh giữa tốc độ tạo mầm và tốc độ kết tinh của màng. Ở nhiệt độ này, tốc độ tạo mầm tăng nhanh hơn tốc độ phát triển mầm, dẫn đến số lượng mầm

nhiều nhưng kích thước tinh thể nhỏ. Tuy nhiên, khi tăng lên 300 °C, kích thước tinh thể trung bình tăng lên rõ rệt do các mầm nhận đủ năng lượng để kết tinh tốt hơn (Hình 2(e), 2(f)). Kết quả cho thấy nhiệt độ ủ ảnh hưởng đáng kể đến cấu trúc và kích thước tinh thể của màng Sb_2Se_3, trong đó màng kết tinh tốt nhất ở nhiệt độ 300 °C.



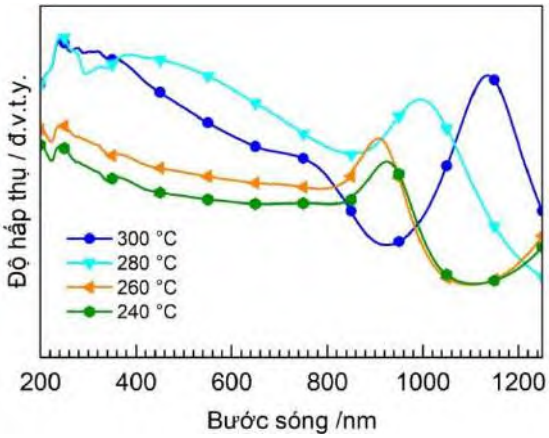
Hình 2: Ảnh SEM của các màng Sb_2Se_3 ở các nhiệt độ xử lý khác nhau (a) ban đầu, (b) 240 °C, (c) 260 °C, (d) 280 °C, (e, f) 300 °C trong 20 phút



Hình 3: Ảnh SEM cắt ngang của Sb_2Se_3 (a) đế Mo (b) đế Sb_2Se_3 tại 300 °C trong 20 phút

Hình 3 là ảnh cắt ngang của Sb_2Se_3 được lắng đọng trên đế Mo (a) và $MoSe_2$ (b). Do lớp $MoSe_2$ có cấu trúc tinh thể 2 chiều và sự tương thích tinh thể với Sb_2Se_3 tốt hơn so với đế Mo dẫn đến cải thiện khả năng tiếp xúc giữa hai lớp vật liệu trên. Đáng chú ý, kích thước hạt tinh thể của Sb_2Se_3 trên đến $MoSe_2$ (nét đứt màu đỏ Hình 3(b)) lớn hơn so với đế Mo.

Hình 4 trình bày phổ hấp thụ của các mẫu Sb_2Se_3 được ủ ở các nhiệt độ 240 °C, 260 °C, 280 °C và 300 °C. Có thể thấy rằng vật liệu Sb_2Se_3 có khả năng hấp thụ ánh sáng vượt trội. Ở các nhiệt độ 280 °C và 300 °C, vật liệu cho độ hấp thụ cao nhất. Điều này cho thấy rằng việc xử lý nhiệt giúp màng Sb_2Se_3 hấp thụ ánh sáng tốt hơn.



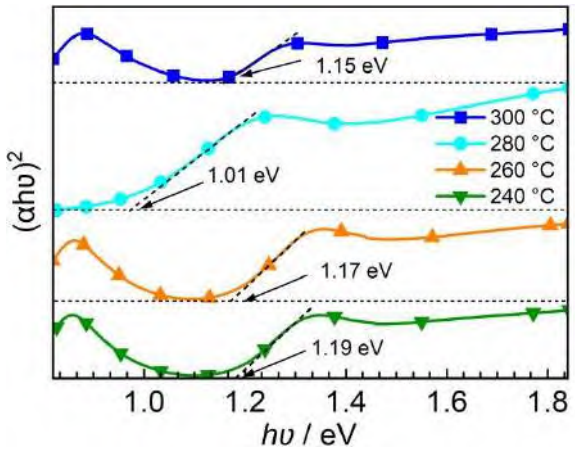
Hình 4: Phổ hấp thụ của các màng Sb_2Se_3 với nhiệt độ ủ khác nhau 240 °C, 260 °C, 280 °C, 300 °C trong 20 phút

Để xác định bề rộng vùng cấm của vật liệu bán dẫn có vùng cấm trực tiếp, ta sử dụng hàm Tauc theo công thức (1). Từ đồ thị $(\alpha h\nu)^2$ theo năng lượng photon $(h\nu)$, tiến hành ngoại suy phần tuyến tính của đường cong tại vùng gần điểm uốn. Đường thẳng này được kéo dài và cắt trục hoành (y = 0), giá trị hoành độ tại điểm cắt chính là năng lượng vùng cấm (E_g) của vật liệu.

$$(\alpha h\nu)^2 = C(h\nu - E_g) \quad (1)$$

trong đó: C là hằng số, ν là tần số kích thích, hệ số hấp thụ (α).

Đồ thị Tauc của Sb_2Se_3 tại các nhiệt độ ủ khác nhau được trình bày trong Hình 5. Thấy rằng, khi nhiệt độ ủ tăng thì năng lượng vùng cấm thay đổi. Cụ thể, ở 240 °C, E_g của mẫu là 1,19 eV. Khi tăng nhiệt độ lên 260 °C, E_g giảm nhẹ xuống 1,17 eV do kích thước tinh thể tăng. Tuy nhiên, cấu trúc tinh thể chưa đạt đến độ kết tinh tối ưu. Ở 280 °C, E_g của mẫu giảm mạnh xuống còn 1,01 eV. Sự suy giảm này liên quan đến sự phá hủy cấu trúc tinh thể tại nhiệt độ cao hoặc sự xuất hiện nhiều khuyết tật trong cấu trúc tinh thể, như quan sát từ Hình 2(d), dẫn đến giảm khả năng hấp thụ ánh sáng. Đáng chú ý, ở 300 °C, bề rộng vùng cấm của mẫu tăng lên 1.15 eV. Giá trị này nhỏ hơn so với các mẫu ở 240 °C và 260 °C, do tại 300 °C kích thước tinh thể lớn hơn, khuyết tật lỗ trống selen giảm và hạt tải trong màng chịu ảnh hưởng của hiệu ứng giam cầm lượng tử [11].



Hình 5: Đồ thị Tauc của các màng Sb_2Se_3 ở các nhiệt độ xử lý khác nhau 240 °C, 260 °C, 280 °C, 300 °C trong 20 phút

Từ Bảng 2, tất cả các màng Sb_2Se_3 thu được đều là bán dẫn loại p, với nồng độ hạt tải (lỗ trống) dao động trong khoảng từ $4{,}78\times10^{17}$ cm^{-3} đến $5{,}11\times10^{17}$ cm^{-3}. Độ linh động hạt tải tăng dần từ 2,56 $cm^2/V\cdot s$ ở 240 °C lên 3,46 $cm^2/V\cdot s$ ở 300 °C. Khi tăng nhiệt độ xử lý, độ linh động của các hạt tải được cải thiện nhờ độ kết tinh tốt hơn, đồng thời giảm sự tán xạ từ khuyết tật hoặc ranh giới hạt của màng. Hơn nữa, điện trở suất của màng giảm dần khi nhiệt độ xử lý tăng. Ở nhiệt độ cao, nồng độ hạt tải lớn hơn và độ linh động được cải thiện, dẫn đến khả năng dẫn điện tăng. Cụ thể, điện trở suất giảm từ 4.83 Ω·cm ở 240 °C xuống 3.53 Ω·cm ở 300 °C. Từ các kết quả thu được, nhiệt độ xử lý tối ưu Sb_2Se_3 là 300 °C.

Bảng 2: Bảng số liệu đo Hall của màng Sb_2Se_3 sau khi xử lý nhiệt ở các nhiệt độ khác nhau

Nhiệt độ (^oC)	Loại bán dẫn	Nồng độ hạt tải ($10^{17}cm^{-3}$)	Độ linh động (cm^2/Vs)	Điện trở suất (Ω·cm)
300	p	5,11	3,46	3,53
280	p	4,78	3,31	3,94
260	p	4,83	3,10	4,17
240	p	5,04	2,56	4,83

KẾT LUẬN

Trong nghiên cứu này, màng mỏng Sb_2Se_3 đã được chế tạo thành công trên đế $MoSe_2$ thông qua phương pháp phún xạ nguồn xoay chiều. Sau đó, màng được xử lý nhiệt trong môi trường khí selen ở các nhiệt độ khác nhau đã cho thấy sự cải thiện rõ rệt về độ kết tinh, kích thước hạt tinh thể, cũng như các đặc tính quang và điện. Mẫu được xử lý ở nhiệt độ 300 °C cho các đặc trưng tốt nhất, với kích thước hạt tinh thể trung bình khoảng 700 nm, bề rộng vùng cấm là 1,15 eV và là bán dẫn loại p. Các kết quả thu được cho thấy vai trò quan trọng của đế $MoSe_2$ và nhiệt độ ủ trong việc cải thiện cấu trúc tinh thể và tính chất quang điện của màng mỏng Sb_2Se_3.

Lời cảm ơn: Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển khoa học và công nghệ Quốc gia (NAFOSTED) trong đề tài mã số 103.02-2021.155.

Tài liệu tham khảo

1. L. Guo, B. Zhang, Y. Qin, D. Li, L. Li, X. Qian, F. Yan, Solar RRL, 2, 10, 1800128 (2018).
2. S. Moujoud, B. Hartiti, S. Touhtouh, F. Belhora, A. Hajjaji, Optik, 303, 7, 171723 (2024).
3. S. Zhang, C. Chen, Y. Cao, X. Meng, R. Hu, Z. Liu, H. Gao, X. Jiang, J. Wang, L. Yu, J. Phys. Chem. Lett., 15, 38, 9548-9556 (2024).
4. C. Chen, W. Li, Y. Zhou, C. Chen, M. Luo, X. Liu, K. Zeng, B. Yang, C. Zhang, J. Han, J. Tang, Appl. Phys. Lett., 107, 4 (2015).
5. V.K. Kasi, J. Mayandi, S.P. Jose, V. Vasu, K. Bethke, S. Zh. Karazhanov, Z. Phys. Chem. (2024).
6. M. Jiménez-Guerra, L. Calvo-Barrio, J. M. Asensi, I. Caño-Prades, S. Yan, E. Barrena, J. Puigdollers, Z. Jehl, Y. Sánchez, E. Saucedo, ACS Appl. Energy Mater., 7, 3, 874-884 (2024).
7. A. Mavlonov, T. Razykov, F. Raziq, J. Gan, J. Chantana, Y. Kawano, T. Nishimura, H. Wei, A. Zakutayev, T. Minemoto, X. Zu, S. Li, L. Qiao, Sol. Energy, 201, 2, 227-246 (2020).
8. F. Pattini, S. Rampino, F. Mezzadri, D. Calestani, G. Spaggiari, M. Sidoli, D. Delmonte, A. Sala, E. Gilioli, M. Mazzer, Sol. Energy Mater., 218, 1, 110724 (2020).
9. Z. Li, X. Chen, H. Zhu, J. Chen, Y. Guo, C. Zhang, W. Zhang, X. Niu, Y. Mai, Sol. Energy Mater., 161, 190-196 (2016).
10. M. B. Costa Costa, M. A. De Araújo, J. Puigdollers, P. Ortega, T. Andreu, C. Voz, E. Saucedo, L. H. Mascaro, Adv. Funct. Mater., 2506401 (2025).
11. Y. Wang, X. Liu, J. Zheng, X. Liu, P. Zhang, C. Lin, X. Shen, S. Dai, B. Song, J. Non-Cryst. Solids, 646, 123225 (2024).

NGHIÊN CỨU ẢNH HƯỞNG CỦA N-CQD LÊN TÍNH CHẤT ĐIỆN HOÁ VÀ QUANG HỌC CỦA $BiVO_4$

Nguyễn Thị Huyền[1,2,3,*], Đặng Hữu Phúc[4,*], Lê Trấn[1,2,*]

[1]Khoa Vật lý-Vật lý kỹ thuật, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh,
Số 227 Nguyễn Văn Cừ, Chợ Quán, Thành phố Hồ Chí Minh
[2]Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh,
Đường Võ Trường Toản, Khu phố 33, Linh Xuân, Thành phố Hồ Chí Minh
[3]Khoa Vật lý Trường Đại học Sư Phạm Thành phố Hồ Chí Minh,
Số 280 An Dương Vương, Chợ Quán, Thành phố Hồ Chí Minh
[4]Khoa Khoa học cơ bản, Trường Đại học Công nghiệp Thành phố Hồ Chí Minh
Số 12 Nguyễn Văn Bảo, Hạnh Thông, Thành phố Hồ Chí Minh

*Email: danghuuphuc@iuh.edu.vn

Tóm tắt:

Báo cáo nghiên cứu tập trung đánh giá ảnh hưởng của nồng độ chấm lượng tử pha tạp nitơ (N-CQD) lên cấu trúc, tính chất quang học và tính chất điện hóa của màng mỏng. Màng $BiVO_4$ được tổng hợp bằng phương pháp SILAR trên chất nền FTO, tiếp theo được phủ lớp N-CQD với nhiều nồng độ khác nhau. Kết quả phân tích XRD cho thấy màng $BiVO_4$ và $BiVO_4$/N-CQD có cấu trúc pha monoclinic với các đỉnh trội (121), (101), (040), (200), (211), (204) và (116). Phổ hấp thụ UV-Vis ghi nhận sự dịch chuyển bờ hấp thụ sang vùng sóng ngắn hơn khi phủ N-CQD, thể hiện khả năng hấp thụ ánh sáng UV được cải thiện. Mật độ dòng quang sinh đạt giá trị tối đa 2,22 mA/cm² ở điện thế 1,23 V vs RHE với màng $BiVO_4$ phủ N-CQD ở nồng độ 0,45 mg/mL, cao hơn so với $BiVO_4$. Kết quả này cho thấy N-CQD đóng vai trò quan trọng trong việc cải thiện hiệu quả chuyển đổi quang điện của $BiVO_4$, mở ra tiềm năng ứng dụng trong các thiết bị quang điện và xúc tác quang.

Từ khóa: $BiVO_4$, N-CQD, XRD, UV-Vis, mật độ dòng quang sinh.

GIỚI THIỆU

$BiVO_4$ là một vật liệu bán dẫn tiềm năng cho ứng dụng tách nước bằng năng lượng mặt trời do vùng cấm phù hợp (~2,4 eV), khả năng hấp thụ ánh sáng khả kiến tốt và ổn định hóa học cao [1, 2]. Tuy nhiên, hiệu suất quang điện hóa (PEC) của $BiVO_4$ còn hạn chế do sự tái tổ hợp nhanh của cặp điện tử - lỗ trống và động học phản ứng oxy hóa nước chậm [3, 4]. Để khắc phục, nhiều hướng tiếp cận đã được đề xuất như pha tạp kim loại chuyển tiếp [5], kết hợp với các oxit chuyển tiếp như CoOOH, FeOOH hoặc xây dựng dị thể quang với vật liệu có tính dẫn điện và xúc tác tốt hơn [6-8]. Trong số các chiến lược gần đây, việc biến tính $BiVO_4$ bằng các chấm lượng tử carbon pha tạp nitơ (N-CQD) đã cho thấy hiệu quả cao. Các hạt N-CQD có kích thước nano, phổ hấp thụ rộng và khả năng truyền điện tích nhanh, góp phần làm giảm sự tái tổ hợp và cải thiện dòng quang sinh [4, 6, 7, 9]. Nghiên cứu này tập trung khảo sát ảnh hưởng của nồng độ N-CQD (0,08 mg/mL và 0,45 mg/mL) phủ trên $BiVO_4$ đến tính chất quang học và tính chất điện hóa, thông qua các phép đo đặc trưng như XRD, UV-Vis và đo mật độ dòng quang sinh J-V. Kết quả thu được cho thấy mẫu phủ N-CQD ở nồng độ 0,45 mg/mL cho hiệu suất PEC cao hơn rõ rệt, mở ra hướng ứng dụng tiềm năng cho N-CQD trong cải thiện hiệu quả tách nước của $BiVO_4$.

THỰC NGHIỆM

Vật liệu Bismuth nitrate pentahydrate ($Bi(NO_3)_3.5H_2O$), ammonium metavanadate (NH_4VO_3), acid acetic, acid citric ($C_6H_8O_7$), ure ($CO(NH_2)_2$), ethanol, nước khử ion (DI), kính FTO (fluorine-doped tin oxide), và màng lọc PTFE 0,22 μm đều có độ tinh khiết phân tích và được sử dụng trực tiếp.

A. Quy trình tổng hợp $BiVO_4$ bằng phương pháp SILAR

Dung dịch cation Bi^{3+} được chuẩn bị bằng cách hòa tan 0,3637 g $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ trong 30 mL dung dịch acid acetic 5 %, khuấy từ 1-2 giờ. Dung dịch anion VO_3^- được tạo ra từ 0,0877 g NH_4VO_3 trong 30 mL nước DI, khuấy đều cho đến khi hòa tan hoàn toàn. Kính FTO được làm sạch bằng ba bước: siêu âm lần lượt trong nước DI, ethanol và dung dịch HCl:ethanol (5:95 v/v) mỗi bước 15 phút, sau đó sấy ở 60 °C. Quy trình SILAR gồm 15 chu kỳ nhúng: mỗi chu kỳ gồm nhúng kính FTO vào dung

dịch Bi^{3+} trong 30 giây, rửa bằng nước DI 5 giây, sau đó nhúng vào dung dịch VO_3^- trong 30 giây và rửa lại bằng nước DI. Sau khi hoàn tất, các mẫu được sấy khô ở 40 °C trong 30 phút và nung ở 400 °C trong 2 giờ trong không khí để tạo pha monoclinic $BiVO_4$.

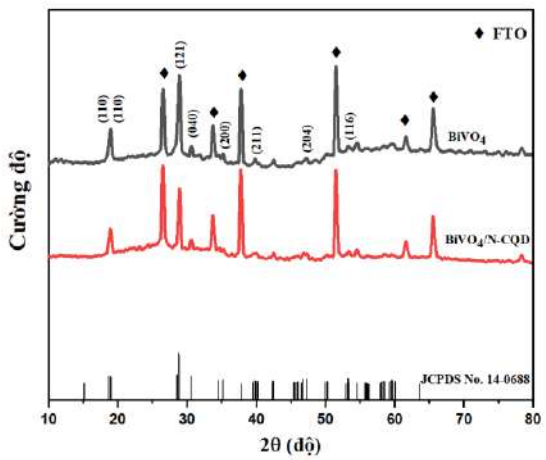
B. Tổng hợp N-CQD bằng phương pháp microwave

Cân 1,00 g acid citric và 0,50 g ure cho vào cốc, thêm 2 mL nước DI và khuấy đều. Hỗn hợp được đặt vào lò vi sóng gia nhiệt ở công suất 640 W trong 3 phút. Dung dịch tạo thành được siêu âm trong 10 phút, sau đó ly tâm 5000 vòng/phút để loại bỏ các hạt lớn. Dung dịch được lọc qua màng PTFE 0,22 µm để thu được dung dịch N-CQD đồng nhất. Phần dung dịch N-CQD thu được sau lọc được sấy thăng hoa để thu bột khô. Khối lượng bột thu được trung bình khoảng 50 mg từ 1,5 g nguyên liệu đầu vào.

C. Tổng hợp $BiVO_4$/N-CQD

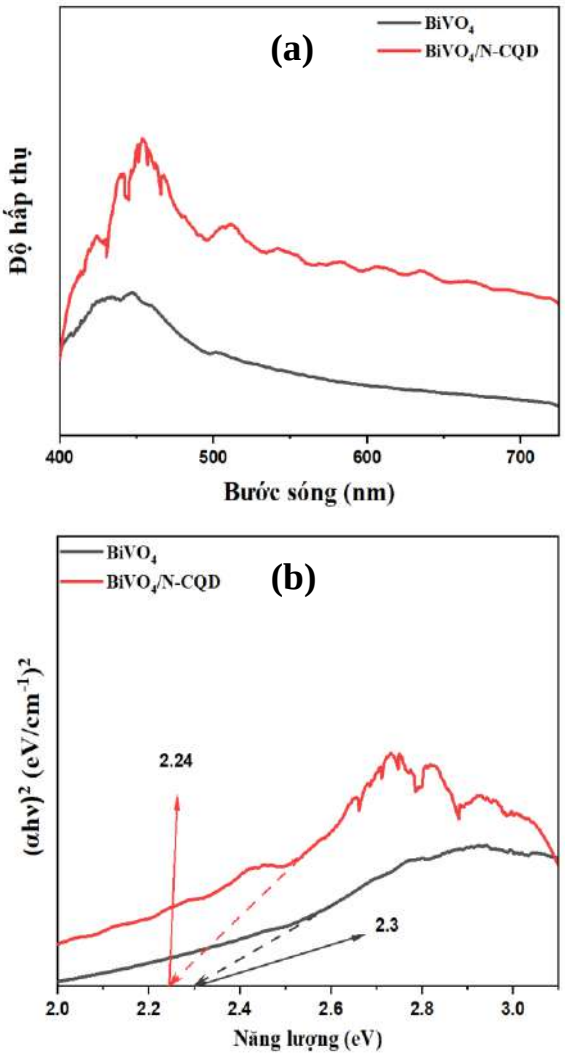
Từ bột N-CQD thu được, cân 2,4 mg và 13,5 mg để pha trong 30 mL nước DI, thu được hai dung dịch N-CQD có nồng độ 0,08 mg/mL và 0,45 mg/mL tương ứng. Các điện cực $BiVO_4$ sau khi nung được ngâm vào từng dung dịch trên trong 2 giờ dưới ánh sáng LED trắng (tương đương ánh sáng mặt trời) để hỗ trợ hấp phụ N-CQD. Sau đó, mẫu được lấy ra, rửa nhẹ bằng nước DI để loại bỏ phần dư và sấy ở 60-80 °C trong 12 giờ nhằm cố định lớp phủ.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN



Hình 1: Phổ XRD của màng $BiVO_4$ và $BiVO_4$/N-CQD

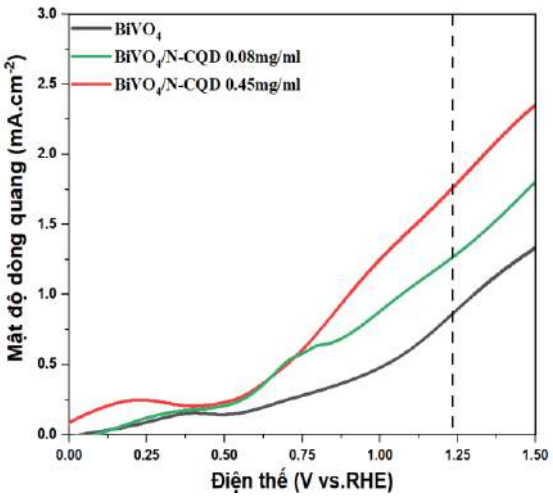
Hình 1 trình bày giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) của màng $BiVO_4$ và $BiVO_4$/N-CQD. Kết quả cho thấy phổ XRD cả hai màng $BiVO_4$ và $BiVO_4$/N-CQD đều có các đỉnh đặc trưng tại (110), (040), (121), (200), (211), (204) và (116), phù hợp với pha monoclinic scheelite của $BiVO_4$ (JCPDS No. 14-0688) [10]. Bên cạnh đó, không phát hiện các tạp chất khác như Bi_2O_3 hay V_2O_5. Màng $BiVO_4$/N-CQD có cường độ đỉnh giảm nhẹ và vị trí đỉnh không thay đổi so với mẫu $BiVO_4$, cho thấy N-CQD không ảnh hưởng đến cấu trúc tinh thể mà chỉ tạo lớp phủ mỏng, phân tán và vô định hình. Tóm lại lớp phủ N-CQD không làm thay đổi pha $BiVO_4$ mà còn duy trì độ kết tinh tốt, tạo tiền đề thuận lợi cho cải thiện hiệu suất quang điện nhờ tiếp xúc dị thể hiệu quả.



Hình 2: a) Phổ hấp thụ UV-Vis, b) độ rộng vùng cấm của các màng $BiVO_4$ và $BiVO_4$/N-CQD

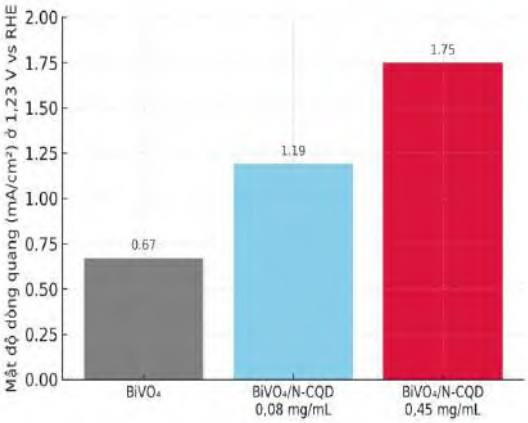
Phổ hấp thụ UV-Vis của các mẫu $BiVO_4$ và $BiVO_4$/N-CQD được thể hiện ở Hình 2a. Màng $BiVO_4$ thể hiện bờ hấp thụ ngắn hơn, kết thúc ~554 nm, trong khi mẫu $BiVO_4$/N-CQD mở rộng phổ hấp thụ đến vùng ~539 nm với cường độ hấp thụ cao hơn đáng kể. Sự gia tăng hấp thụ trong vùng

khả kiến cho thấy vai trò quan trọng của các chấm lượng tử carbon pha tạp nitơ (N-CQD) trong việc cải thiện khả năng thu nhận ánh sáng. Nhờ cấu trúc π liên hợp và các nhóm chức chứa nitơ trên bề mặt, N-CQD có thể tạo ra hiệu ứng nhạy quang và các mức năng lượng trung gian, từ đó hỗ trợ việc hấp thụ photon và kích hoạt quá trình chuyển điện tích trong vật liệu nền. Hình 2b thể hiện đường Tauc plot được sử dụng để xác định năng lượng vùng cấm quang học (Eg) của vật liệu $BiVO_4$. Với giả định $BiVO_4$ là chất bán dẫn có vùng cấm gián tiếp, biểu đồ được xây dựng theo dạng $(\alpha h\nu)^{1/2}$ so với hν. Đường tuyến tính được nội suy cắt trục hoành tại hν cho phép ước lượng giá trị Eg. Kết quả thu được cho thấy màng $BiVO_4$ có năng lượng vùng cấm vào khoảng 2,30 eV, tương ứng với bước sóng hấp thụ biên xấp xỉ 539 nm. Điều này phù hợp với khả năng hấp thụ ánh sáng trong vùng khả kiến của vật liệu và xác nhận tính chất quang học đặc trưng của $BiVO_4$. Tổng thể, sự kết hợp giữa phân tích phổ hấp thụ (Hình 2a) và năng lượng vùng cấm (Hình 2b) cho thấy việc phủ N-CQD đã nâng cao rõ rệt khả năng quang hấp thụ và cải thiện đặc tính điện tử của $BiVO_4$. Những cải thiện này đóng vai trò nền tảng cho việc tăng mật độ dòng quang sinh và hiệu suất PEC trong các kết quả điện hóa tiếp theo trạng thái gần vùng cấm, hỗ trợ quá trình hấp thụ ánh sáng và tách điện tích hiệu quả hơn.



Hình 3: Biểu đồ mật độ dòng quang

Hình 3 và Hình 4 cung cấp bằng chứng trực quan và định lượng về ảnh hưởng của chấm lượng tử carbon pha tạp nitrogen (N-CQD) đến hiệu suất quang điện hóa (PEC) của vật liệu $BiVO_4$. Trong Hình 3, các đường cong J-V đo dưới chiếu sáng cho thấy rõ ràng rằng màng $BiVO_4$ tạo ra dòng quang sinh thấp nhất, phản ánh khả năng phân tách và vận chuyển điện tích kém. Khi phủ N-CQD với nồng độ 0,08 mg/mL, dòng quang sinh tăng lên đáng kể. Đặc biệt, màng được phủ với nồng độ 0,45 mg/mL thể hiện hiệu suất vượt trội với mật độ dòng cao nhất trên toàn dải điện thế khảo sát. Sự cải thiện này có thể được lý giải bởi vai trò của N-CQD như một chất hỗ trợ hấp thụ ánh sáng và làm tăng khả năng vận chuyển điện tử, đồng thời hạn chế sự tái tổ hợp cặp điện tử - lỗ trống trên bề mặt $BiVO_4$. Hình 4 - biểu đồ cột thể hiện mật độ dòng quang sinh tại thế điện chuẩn 1,23 V vs RHE - làm rõ hơn xu hướng trên. Màng $BiVO_4$ có giá trị dòng quang là 0,67 mA/cm², trong khi các màn $BiVO_4$/N-CQD với nồng độ 0,08 mg/mL và 0,45 mg/mL lần lượt đạt 1,19 và 1,75 mA/cm². Như vậy, dòng quang sinh tăng gần gấp 2,6 lần khi sử dụng nồng độ N-CQD tối ưu. Những kết quả này cho thấy việc biến tính $BiVO_4$ bằng N-CQD là một chiến lược hiệu quả trong việc nâng cao hiệu suất PEC, với hiệu quả phụ thuộc mạnh vào nồng độ phủ - yếu tố cần được tối ưu trong quá trình chế tạo điện cực.



Hình 4: Mật độ dòng photocurrent của các mẫu màng tại 1,23 V vs RHE

KẾT LUẬN

Nghiên cứu này đã khảo sát ảnh hưởng của việc phủ N-CQD lên màng $BiVO_4$ đến tính chất quang học và điện hóa của vật liệu. Màng $BiVO_4$ được tổng hợp bằng phương pháp SILAR và xử lý với hai nồng độ N-CQD là 0,08 mg/mL và 0,45 mg/mL trong 2 giờ. Kết quả phân tích cho thấy màng $BiVO_4$ có cấu trúc đơn tà ổn định, khả năng hấp thụ ánh sáng khả kiến tốt với năng lượng vùng cấm khoảng 2,30 eV. Việc phủ N-CQD giúp giảm nhẹ Eg và mở rộng dải hấp thụ. Đặc biệt, phép đo mật độ dòng quang sinh tại 1,23 V vs RHE cho thấy giá trị tăng từ 0,67 mA/cm² ($BiVO_4$) lên 1,19 mA/cm² ($BiVO_4$/N-CQD 0,08 mg/mL) và cao nhất là 1,75 mA/cm² ($BiVO_4$/N-CQD 0,45 mg/mL). Sự cải thiện này khẳng định vai trò của N-CQD trong việc thúc đẩy quá trình phân

tách và vận chuyển điện tích, nâng cao hiệu suất phản ứng oxy hóa nước. Do đó, việc tối ưu hóa nồng độ N-CQD là chiến lược hiệu quả để cải thiện hiệu suất PEC của các hệ vật liệu dựa trên $BiVO_4$.

Lời cảm ơn: Nhóm nghiên cứu xin chân thành cảm ơn Trường Đại học Khoa học Tự nhiên - ĐHQG TP.HCM và Trường Đại học Công nghiệp TP. HCM đã hỗ trợ về cơ sở vật chất và thiết bị trong quá trình thực hiện nghiên cứu. Chúng tôi cũng xin gửi lời cảm ơn đến các cán bộ phòng thí nghiệm và sinh viên đã hỗ trợ nhiệt tình trong các thí nghiệm và phân tích vật liệu.

Tài liệu tham khảo

1. Mohamed N.A., Arzaee N.A., Mohamad Noh M.F., Ismail A.F., Safaei J., Sagu J.S., et al., Ceram. Int., 47, 24227-39 (2021).
2. Fang G., Liu Z., Han C., Wang P., Ma X., Lv H., et al., ACS Appl. Energy Mater., 4, 3842-50 (2021).
3. Naing M.T., Hwang J.B., Lee J., Kim Y., Jung Y., Lee S., Int. J. Hydrogen Energy, 55, 234-42 (2024).
4. Ye K.H., Wang Z., Gu J., Xiao S., Yuan Y., Zhu Y., et al., Energy Environ. Sci., 10, 772-9 (2017).
5. Sun Y., Tian R., Sun Y., Wang J., Zhang W., Cheng H., et al., ACS Appl. Mater. Interfaces, 17, 12, 18552-18534 (2025).
6. Li J., Wang Y., Sun K., Cui C., Zhong G., Li W., et al., Next Energy, 2, 100056 (2024).
7. Pelissari M.R. da S., Azevedo Neto N.F., Camargo L.P., Dall'Antonia LH, Electrocatalysis, 12, 211-24 (2021).
8. Tao Z., Yang J., Wu Y., Zhao Q., Li J., Liu G., Int. J. Hydrogen Energy, 61, 851-8 (2024).
9. Fuentes-Camargo I., Carrera-Crespo J.E., Vazquez-Arenas J., Romero-Ibarra I., Rodríguez J.L., Lartundo-Rojas L., et al., J. Phys. Chem. C, 124, 1421-8 (2020).
10. Gates-Rector S., Blanton T., Powder Diffr., 34, 352-60 (2019).

NGHIÊN CỨU ẢNH HƯỞNG CỦA NHIỆT ĐỘ VÀ NỒNG ĐỘ PHA TẠP LÊN TÍNH CHẤT QUANG CỦA VẬT LIỆU HUỲNH QUANG La_2O_3 PHA TẠP Bi^{3+}

Nguyễn Thị Mỹ Hạnh[1], Hoàng Việt Hưng[1], Dương Thanh Tùng[1*], Trần Mạnh Trung[2], Nguyễn Tư[2,*]

[1]Trường Vật liệu, Đại học Bách khoa Hà Nội, Số 1 Đại Cồ Việt, Bạch Mai, Hà Nội
[2]Khoa Khoa học và Kỹ thuật Vật liệu, Đại học Phenikaa, Đường Nguyễn Trác, Dương Nội, Hà Nội
[3]Khoa Khoa học cơ bản, Đại học Phenika, Đường Nguyễn Trác, Dương Nội, Hà Nội

*Email: tung.duongthanh@hust.edu.vn, tu.nguyen@phenikaa-uni.edu.vn

Tóm tắt:

Vật liệu phát quang màu xanh dương La_2O_3 pha tạp Bi^{3+} (La_2O_3:Bi^{3+}) đã được tổng hợp bằng phương pháp phản ứng pha rắn đơn giản. Phổ nhiễu xạ tia X (XRD) xác nhận cấu trúc lục giác của pha chính La_2O_3. Ảnh FESEM cho thấy mẫu tổng hợp có kích thước dạng hạt, phân bố đồng đều với đường kính từ vài chục đến vài trăm nanomet. Phân tích phổ tán xạ năng (EDS) và EDS mapping chỉ ra rằng vật liệu chế tạo có độ sạch cao với ion Bi^{3+} phân bố đồng đều trong mẫu. Nghiên cứu phổ kích thích huỳnh quang (PLE) và phổ huỳnh quang (PL) cho thấy vật liệu La_2O_3:Bi^{3+} hấp thụ tốt tại bước sóng cực đại 305 nm và phát xạ mạnh trong vùng ánh sáng xanh dương, đạt cực đại tại 465 nm. Cường độ phát quang mạnh nhất được quan sát ở mẫu La_2O_3:Bi^{3+} 0,6 % nung ở 900 °C trong 5 giờ trong môi trường không khí. Một LED thử nghiệm phát xạ xanh dương đã được chế tạo thành công bằng cách phủ một lớp bột huỳnh quang La_2O_3:0,6 %Bi^{3+} lên chip LED tử ngoại gần (NUV LED). Những kết quả này cho thấy vật liệu phát quang La_2O_3 pha tạp Bi^{3+} có thể sử dụng như một thành phần phát ánh sáng xanh dương cho ứng dụng trong điốt phát quang ánh sáng trắng (WLED) trên cơ sở chip NUV LED.

Từ khóa: Vật liệu huỳnh quang, La_2O_3:Bi^{3+}, phát quang màu xanh dương, phương pháp phản ứng pha rắn.

GIỚI THIỆU

Trong những năm gần đây, chiếu sáng rắn dựa trên điốt phát quang (LED) đang thay thế các nguồn sáng truyền thống nhờ hiệu suất phát quang cao, tuổi thọ dài, tiêu thụ năng lượng thấp và thân thiện với môi trường [1]. Để mở rộng phổ phát xạ và nâng cao chất lượng ánh sáng, việc phát triển các loại bột huỳnh quang phát xạ xanh hoặc xanh lam trên cơ sở chất hoạt hóa Bi^{3+} dưới kích thích gần tử ngoại (NUV). Mục tiêu chính là chế tạo linh kiện có nhiệt độ màu (CCT) < 4000 K có hệ số hoàn màu cao (CRI) > 95 từ các loại bột huỳnh quang phát xạ trong các vùng khác nhau của ion Bi^{3+} [2]. Lanthanum (III) oxit (La_2O_3) được biết đến là oxít bán dẫn vùng cấm rộng (5,5-5,8 eV ở nhiệt độ phòng), có độ bền nhiệt cao và được ứng dụng làm nền cho các vật liệu huỳnh quang. So với các oxit Y_2O_3, Gd_2O_3 thì La_2O_3 có giá thành rẻ, an toàn và thân thiện với môi trường và làm mạng chủ lý tưởng cho các ion phát quang [3]. La_2O_3 thuộc họ tinh thể hệ lục giác với nhóm không gian P-3m1, mỗi La^{3+} nằm trong môi trường phối trí C_{3v} với ba ion O^{2-} và chiếm hai vị trí không tương đương với số phối trí 6 và 7 [4]. Ngoài ra La_2O_3 rất dễ hút ẩm, nhanh chóng tạo thành $La(OH)_3$ trong môi trường ẩm nhưng hầu như không ảnh hưởng đến tính chất quang của các hệ La_2O_3:Bi^{3+}, do Bi^{3+} vẫn duy trì được môi trường phối trí phát quang trong mạng [5]. Các nghiên cứu chỉ ra rằng các ion đất hiếm và ion chuyển tiếp như Pb^{3+}, Bi^{3+}, Sb^{3+} khi được pha tạp vào mạng nền La_2O_3 sẽ hấp thụ tốt vùng NUV và phát xạ mạnh trong vùng ánh sáng khả kiến với độ ổn định cao [6]. Trong đó ion Bi^{3+} là một trong những tác nhân hoạt hóa phát quang quan trọng khi pha tạp vào mạng nền La_2O_3 để thu được phát xạ xanh dương.

Ion Bi^{3+} có cấu hình electron là [Xe] $4f^{14}5d^{10}6s^2$, trạng thái cơ bản $^1S_0$ và cấu hình kích thích $6s^16p^1$ gồm bốn mức năng lượng $^3P_0$, $^3P_1$, $^3P_2$ và $^1P_1$ [12]. Các chuyển dời quang học từ $^1S_0 \rightarrow {}^3P_0$ và $^1S_0 \rightarrow {}^3P_2$ hoàn toàn bị cấm spin, trong khi chuyển dời từ $^1S_0 \rightarrow {}^1P_1$ được spin cho phép. Sự cho phép spin quỹ đạo làm trộn các mức $^1P_1$ và $^3P_1$ khiến chuyển dời $^1S_0 \rightarrow {}^3P_0$ nên một phần được cho phép. Phát xạ của Bi^{3+} xuất phát từ chuyển dời điện tử $^3P_1 \rightarrow {}^1S_0$ tạo dải phát quang rộng từ ánh sáng xanh dương đến vàng khi kích thích bằng NUV [7]. Vị trí và cường độ phát xạ phụ thuộc mạnh vào môi trường phối trí, độ đối xứng của trường tinh thể và loại mạng nền. Trong các mạng oxit, Bi^{3+} có thể chiếm các vị trí đối xứng thấp, gây dịch chuyển đỉnh phát quang và mở rộng phổ. Ngoài vai trò là ion phát quang chính Bi^{3+} còn đóng vai trò như chất nhạy sáng và truyền năng lượng hiệu quả đến các ion đất hiếm khác như Eu^{3+}, Tb^{3+}, Mn^{2+} [8].

Trong nghiên cứu này chúng tôi tổng hợp La_2O_3:x% mol Bi^{3+} bằng phương pháp phản ứng pha rắn đơn giản sử dụng các tiền chất là La_2O_3 và Bi_2O_3. Ảnh hưởng của nhiệt độ và nồng độ pha tạp lên cấu trúc và tính chất quang của vật liệu La_2O_3:Bi^{3+} sẽ được nghiên cứu và thảo luận chi tiết. Thử nghiệm chế tạo LED từ bột La_2O_3:Bi^{3+} kết hợp với chip NUV LED chứng minh khả năng ứng dụng của vật liệu chế tạo cũng được thực hiện.

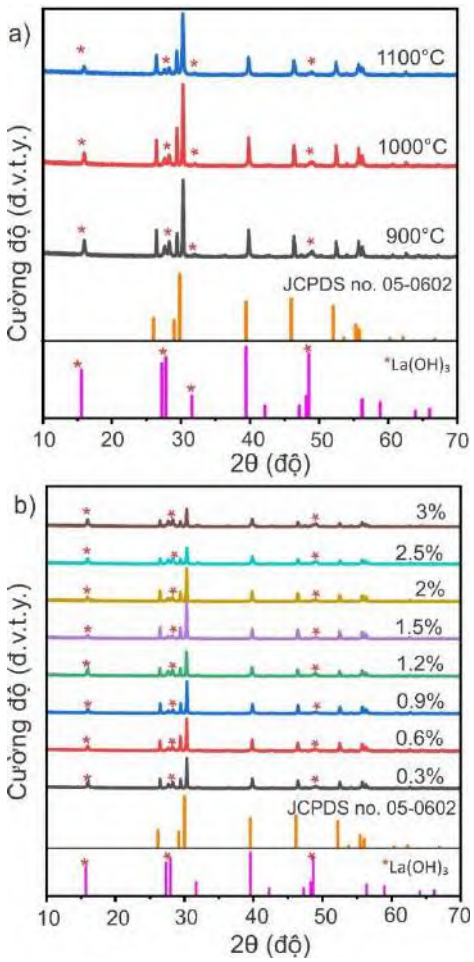
THỰC NGHIỆM

Bột huỳnh quang La_2O_3:x%molBi^{3+} (x = 0,3-3,0) được tổng hợp bằng phương pháp phản ứng pha rắn đơn giản nhưng vẫn có độ lặp cao. Các nguyên liệu bao gồm La_2O_3 (độ tinh khiết ≥ 99,9 %, Merck) và Bi_2O_3 (độ tinh khiết ≥ 99,90 %, Merck) được cân chính xác theo tỉ lệ tính toán, với tổng lượng oxide tương đương 0,01 mol. Đầu tiên, các oxít được trộn cùng với ethanol bằng máy khuấy từ ở nhiệt độ phòng nhằm thu được hỗn hợp đồng nhất. Sau đó hỗn hợp đồng nhất được sấy khô ở 80 °C trong 2 giờ để loại bỏ dung môi ethanol và nhóm -OH bám bề mặt vật liệu để thu được hỗn hợp bột khô. Bước tiếp theo hỗ hợp bột khô được tiền nung ở 800 °C trong 2 giờ (gia nhiệt 10 °C/phút) giúp phân huỷ hoàn toàn chất hữu cơ còn sót và cải thiện độ kết tinh sơ bộ. Cuối cùng, nung hỗn hợp này ở các nhiệt độ khác nhau từ 900 °C đến 1100 °C trong 5 giờ, với tốc độ gia nhiệt 10 °C/phút. Sơ đồ tóm tắt toàn bộ quy trình chế tạo bột huỳnh quang La_2O_3:Bi^{3+} được trình bày trên Hình 1.

Hình 1: Quy trình chế tạo bột huỳnh quang La_2O_3:Bi^{3+} bằng phương pháp phản ứng pha rắn

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

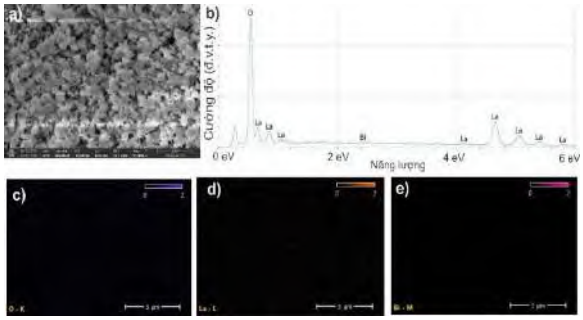
Hình 2 trình bày phổ nhiễu xạ tia X (XRD) của các mẫu La_2O_3:Bi^{3+} ảnh hưởng bởi nhiệt độ nung và nồng độ pha tạp. Trong Hình 2a, tất cả các giản đồ XRD của mẫu ủ ở nhiệt độ khác nhau từ 900 °C đến 1100 °C đều xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ tương ứng với mặt tinh thể (100), (002), (101), (102), (103), (112), (202) đặc trưng cho cấu trúc lục giác của vật liệu La_2O_3 (JCPDS số #05-0602) [9]. Bên cạnh đó, giản đồ XRD cũng ghi nhận một số đỉnh với cường độ yếu tại góc 2θ ≈ 11,5° 27,59°, 28,29° và 39,53° đặc trưng cho vật liệu $La(OH)_3$ (JCPDS số #06-0585). Các pha nhiễu xạ cho các đỉnh sắc nét, cho thấy độ kết tinh của vật liệu tốt và đã hình thành pha tinh thể ngay từ khi đạt 900 °C. Theo Zhang và cộng sự, sự hình thành một lượng nhỏ $La(OH)_3$ thường bắt nguồn từ quá trình hấp thụ ẩm trong giai đoạn làm nguội hoặc bảo quản mẫu và không làm ảnh hưởng đáng kể đến tính chất quang của vật liệu [10]. Họ giải thích rằng vì ion Bi^{3+} vẫn duy trì môi trường phối trí ổn định trong mạng và các tâm phát quang không bị suy giảm hoạt tính nên $La(OH)_3$ gần như trơ về mặt quang học. Do đó, các nghiên cứu tiếp theo về tính chất quang của vật liệu La_2O_3:Bi^{3+} chúng tôi chỉ thảo luận dựa trên pha chính La_2O_3.



Hình 2: Giản đồ xạ tia X (XRD) của vật liệu La_2O_3:Bi^{3+} khảo sát theo (a) ảnh hưởng của nhiệt độ nung; (b) ảnh hưởng của nồng độ Bi^{3+} (0,3-3,0 mol%) tại 900 °C

Trong Hình 2b là kết quả XRD nhận được của ảnh hưởng nồng độ Bi^{3+} (0,3-3,0 mol%) đến cấu trúc

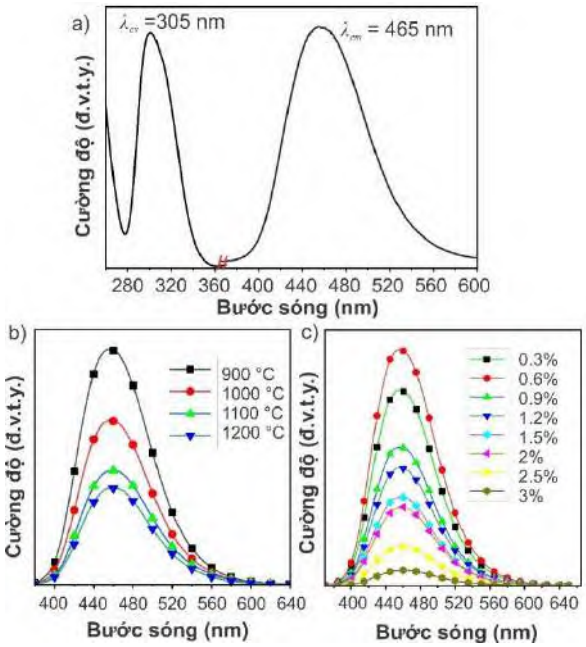
tinh thể La_2O_3 khi nung ở 900 °C. Có thể thấy rằng tất cả các mẫu vẫn giữ được pha chính La_2O_3 ổn định bên cạnh pha thứ cấp $La(OH)_3$, không xuất hiện thêm bất cứ pha phụ nào khác. Tuy nhiên, khi nồng độ tăng đến 2,5 %Bi^{3+}, cường độ đỉnh nhiễu xạ giảm xuống rõ ràng, có nghĩa là tính tinh thể của vật liệu cũng giảm xuống khi pha tạp nồng độ cao. Quan sát kỹ trên Hình 3b, chúng tôi nhận thấy rằng không có sự dịch đỉnh nhiễu xạ khi nồng độ pha tạp tăng dần, điều này được giải thích là do sự thay thế bán kính tương đồng của ion Bi^{3+} (R = 1,03 Å) cho ion La^{3+} (R = 1,032 Å) trong mạng nền của La_2O_3.



Hình 3: (a) Ảnh hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FESEM), (b) Phổ tán sắc năng lượng tia X (EDS) và (c-e) Bản đồ phân bố nguyên tố của mẫu La_2O_3:0,6%Bi^{3+}.

Ảnh FESEM trên Hình 3a cho thấy vật liệu La_2O_3:Bi^{3+} có dạng hạt có kích thước đồng đều, đường kính từ vài chục đến vài trăm nanomet. Phân tích EDS cho thấy sự có mặt của ba nguyên tố hóa học bao gồm: O (72,1 % nguyên tử), La (27,7 % nguyên tử) và Bi (0,2 % nguyên tử). Chúng tôi không quan sát được sự có mặt của nguyên tố H trong mẫu bởi có thể khối lượng và nồng độ của H trong mẫu quá nhỏ vượt quá giới hạn xác nhận (đo) của máy. Phổ phân bố nguyên tố của mẫu một lần nữa khẳng định sự tồn tại và phân bố đồng đều của tất cả các nguyên tố trong mẫu. Kết quả phân tích EDS khẳng định mẫu định mẫu La_2O_3:Bi^{3+} pha tạp mà chúng tôi chế tạo có độ sạch cao.

Hình 4a trình bày phổ PLE và phổ PL của vật La_2O_3:0,6%Bi^{3+} nung tại 900 °C. Kết quả cho thấy vật liệu hấp thụ tốt trong vùng NUV với cực tại tại 305 nm, được gán cho chuyển dời điện tử từ $^1S_0 \rightarrow {}^3P_1$ của ion Bi^{3+} và phát xạ mạnh trong vùng ánh sáng xanh dương tại bước sóng cực đại 465 nm có nguồn gốc của chuyển dời từ $^1S_0 \rightarrow {}^1P_1$. Điều này cho thấy vật liệu La_2O_3:0,6%Bi^{3+} có thể sử dụng như vật liệu phát xạ xanh dương trong ứng dụng WLED sử dụng chip NUV. Hình 4b thể hiện ảnh hưởng của nhiệt độ nung đến cường độ phát xạ của các mẫu. Có thể thấy rằng vị trí đỉnh phát xạ 465 nm gần như không thay đổi khi nhiệt độ tăng chứng tỏ môi trường bao quanh Bi^{3+} ổn định. Tuy nhiên, cường độ phát xạ giảm khi tăng nhiệt độ nung ở nhiệt cao. Trong nghiên cứu này mẫu nung tại 900 °C đạt cường độ phát xạ cao nhất. Điều này có thể liên quan đến liệu có độ kết tinh tốt nhất tại nhiệt độ nung tại nhiệt độ 900 °C.

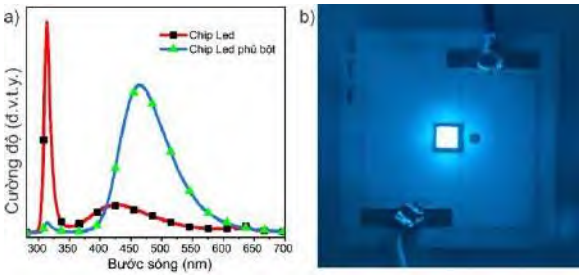


Hình 4: (a) Phổ kích thích huỳnh quang (PLE) đo tại bước sóng phát xạ λ_{em} = 465 nm và phổ huỳnh quang (PL) được kích thích tại λ_{ex} = 305 nm của vật liệu La_2O_3:0,6%Bi^{3+}. (b) Phổ phát xạ của các mẫu nung ảnh hưởng của nhiệt độ và (c) Phổ phát xạ của các mẫu ảnh hưởng bởi nồng độ

Hình 4c trình bày ảnh hưởng của nồng độ Bi^{3+} đến phổ phát xạ của mẫu La_2O_3:0,6%Bi^{3+} nung tại 900 °C. Từ Hình 4c có thể thấy rằng khi nồng độ Bi^{3+} tăng từ 0,3 % đến 0,6 %, cường độ phát xạ tăng dần và đạt cực đại tại 0,6 %. Khi vượt mức nồng độ pha tạp này, cường độ huỳnh quang giảm xuống do hiệu ứng dập tắt huỳnh quang theo nồng độ, xuất phát từ tương tác năng lượng không bức xạ giữa các ion Bi^{3+} ở khoảng cách ngắn [12]. Một lưu ý khác cần vị trí đỉnh phát xạ tại 465 nm gần như không thay đổi khi thay đổi nồng độ Bi^{3+} pha tạp, cho thấy cấu trúc mạng và môi trường bao quanh ion Bi^{3+} là ổn định.

Hình 5 trình bày phổ EL của chip LED (310 nm) trong hai trường hợp có phủ và không phủ bột lớp bột huỳnh quang La_2O_3:0,6%Bi^{3+}. Có thể thấy rằng phổ EL của chip LED khi không có lớp bột huỳnh quang tồn tại hai vùng phát xạ đỉnh tại ~310 nm và 430 nm. Trong đó đỉnh thứ nhất có nguồn gốc phát xạ từ chip LED, trong khi đỉnh thứ hai liên quan đến

phát xạ của lớp oxy hóa trên bề mặtchip LED do để lâu ngày trong môi trường không khí. Phổ phát xạ của chip LED khi có phủ lớp bột huỳnh quang cho thấy bên cạnh phát xạ của chip LED, còn có vùng phát xạ mạnh trong vùng ánh sáng xanh dương cực đại tại 465 nm, đặc trưng cho vật liệu La_2O_3:0,6%Bi^{3+}. Phát xạ sắc nét vùng xanh dương của chip LED trên Hình 5b là minh chứng cho việc ứng dụng thành công sử dụng vật liệu La_2O_3:0,6%Bi^{3+} như một thành phần cấu tạo trong WLED.



Hình 5: (a) Phổ điện huỳnh quang (EL) của chip LED trước và sau khi phủ bột huỳnh quang La_2O_3:0,6%Bi^{3+}. (b) Ảnh phát xạ thực tế của LED sau khi phủ chụp bằng máy kỹ thuật số

KẾT LUẬN

Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã pha tạp thành công ion Bi^{3+} vào mạng nền La_2O_3 bằng phương pháp phản ứng pha rắn. Vật liệu La_2O_3:Bi^{3+} được kích thích tốt tại bước sóng phát xạ 305 nm và phát xạ mạnh trong vùng ánh sáng xanh dương tại bước sóng cực đại 465 nm. Chúng tôi đã tìm ra được vật liệu La_2O_3:Bi^{3+} cho phát xanh dương mạnh nhất khi pha tạp ở nồng độ 0,6 % và nung tại 900 °C, thời gian 5 giờ trong môi trường không khí. Một chip LED phát xạ xanh dương cũng được chế tạo thành công để chứng minh cho khả năng ứng dụng vật liệu La_2O_3:Bi^{3+} trong WLED khi sử dụng bức xạ NUV làm nguồn kích thích.

Tài liệu tham khảo

1. N. Jiang, et al., Appl. Sci., 8, 10, 1940 (2018).
2. J.H. Lee, et al., ACS Appl. Mater. Interfaces, 13, 29, 34605–34615 (2021).
3. T. Miyata, J.I. Ishino, K. Sahara, T. Minami, Thin Solid Films, 519, 15, 8095–8099 (2011).
4. C. Wei, J.L. Fan, H.R. Gong, J. Alloys Compd., 618, 1, 615–622 (2015).
5. B.P. Gangwar, J. Yuanyuan, Z. Xiaoyan, L. Zaijun, G. Zhiguo, S. Sharma, RSC Adv., 4, 103, 55407–55416 (2014).
6. R.S. Yadav, D. Kumar, A.K. Singh, E. Rai, S.B. Rai, RSC Adv., 8, 59, 34699–34711 (2018).
7. P. Boutinaud, Inorg. Chem., 52, 10, 6028–6038 (2013).
8. G.B. Nair, H.C. Swart, S.J. Dhoble, Prog. Mater. Sci., 109, 1, 100622 (2020).
9. B.M. Jaffar, H.C. Swart, H.A.A. Seed Ahmed, A. Yousif, R. E. Kroon, J. Lumin., 209, 1, 217–224 (2019).
10. B.M. Jaffar, H.C. Swart, H.A.A. Seed Ahmed, A. Yousif, R. E. Kroon, J. Phys. Chem. Solids, 131, 1, 156–163 (2019).
11. O.M. Bordun, J. Appl. Spectrosc., 69, 1, 67–71 (2002).

TỔNG HỢP SỢI NANO OXIT KIM LOẠI BÁN DẪN $MnFe_2O_4$ TRỰC TIẾP TRÊN ĐIỆN CỰC BẰNG PHƯƠNG PHÁP PHUN TĨNH ĐIỆN

Nguyễn Sơn Tùng[1], Trịnh Trọng Chưởng[2], Phan Hồng Phước[3], Nguyễn Văn Hiếu[3], Nguyễn Văn Hoàng[4,*]

[1]Khoa Tự động hóa, Trường Điện-Điện tử, Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội, Tây Tựu, Hà Nội
[2]Phòng Khoa học Công nghệ, Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội, Tây Tựu, Hà Nội
[3]Khoa Điện - Điện tử, Trường Kỹ thuật Phenikaa, Đại học Phenikaa, Dương Nội, Hà Nội
[4]Bộ môn Vật liệu và công nghệ vật liệu, Khoa Cơ khí, Học viện Kỹ thuật Quân sự, Nghĩa Đô, Hà Nội

*Email: hoangmse@lqdtu.edu.vn

Tóm tắt:

Trong nghiên cứu này, sợi nano oxit kim loại bán dẫn $MnFe_2O_4$ được tổng hợp trực tiếp trên điện cực sử dụng phương pháp phun tĩnh điện. Sau khi được tổng hợp, sợi nano được tiến hành kiểm tra các đặc trưng của vật liệu. Kính hiển vi điện tử quét (SEM) và nhiễu xạ tia X (XRD) được sử dụng để phân tích kích thước, hình thái và cấu trúc của sợi nano. Phương pháp phân tích phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX) được dùng để xác định các nguyên tố và tỷ phần của chúng có trong sợi nano $MnFe_2O_4$. Kết quả cho thấy, sợi nano $MnFe_2O_4$ tổng hợp trực tiếp lên điện cực có phân bố dạng như mạng nhện với đường kính sợi khoảng 30-100 nm. Sợi có cấu trúc pha dạng mạng lập phương đặc trưng của hệ oxit 3 nguyên spinel. Các kết quả phân tích cho thấy đã tổng hợp thành công sợi nano $MnFe_2O_4$ trực tiếp lên điện cực sử dụng phương pháp phun tĩnh điện. Sợi nano $MnFe_2O_4$ tổng hợp được có tiềm năng ứng dụng trong cảm biến khí khi nhạy một số khí độc như H_2S, NO_2.

Từ khóa: Phun tĩnh điện, sợi nano, $MnFe_2O_4$, cảm biến khí.

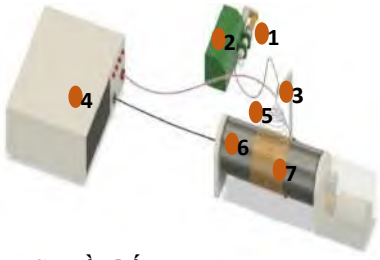
GIỚI THIỆU

Hiện nay, cảm biến khí (GS) trên cơ sở sợi nano (NFs) oxit bán dẫn kim loại (SMO) được quan tâm nghiên cứu nhiều nhờ khả năng đáp ứng cao, thời gian hồi đáp nhanh với nhiều loại khí. NFs thường có cấu tạo từ các hạt nano nhỏ hơn, giữa các hạt hình thành những lỗ trống nhỏ nên cấu trúc có độ xốp cao, diện tích bề mặt riêng lớn tạo điều kiện cho các khí có thể dễ dàng hấp phụ, khuếch tán và phản ứng trên bề mặt các hạt oxit. NFs có thể được tổng hợp bằng nhiều cách khác nhau như phương pháp vẽ, dùng khuôn, tự sắp xếp, tách pha và phun tĩnh điện (ES) [1]. Trong đó, phương pháp ES là phương pháp đơn giản, hiệu quả, tiết kiệm và linh hoạt để chế tạo NFs của các loại vật liệu khác nhau như sợi SMO, sợi polyme, hoặc sợi composite [2]. Ngoài ra, phương pháp này còn phù hợp cho sản xuất quy mô công nghiệp do ta có thể chế tạo hàng loạt cảm biến mà lại tiết kiệm lượng vật liệu sử dụng [3].

Sơ đồ chế tạo NFs bằng phương pháp ES được thể hiện trên Hình 1. Dung dịch phun gồm các tiền chất muối và polyme hòa tan vào dung môi hình thành dung dịch đồng nhất. Dung dịch phun được cho vào ống xi lanh và được tự động bơm đến kim phun, hình thành thành giọt dung dịch ở đầu kim nhờ sự cân bằng giữa lực hút trọng trường và sức căng bề mặt của dung dịch. Nguyên lý hình thành NFs dựa trên lực tĩnh điện được tạo ra do một điện thế cao áp (10-40 keV) đặt vào giữa đầu kim phun và đế thu sợi. Do tương tác tĩnh điện giữa các ion trong dung dịch và tác dụng của điện trường ngoài làm giọt dung dịch ở đầu kim phun bị biến dạng thành hình nón, gọi là nón Taylor. Khi điện thế đặt vào đủ lớn, lực điện trường ngoài tác dụng lên các ion trong dung dịch lớn hơn sức căng bề mặt của dung dịch thì sẽ hình thành dòng dung dịch liên tục từ đầu kim phun tới đế thu sợi [1]. Trong quá trình đi từ đầu kim tới đế thu, dung môi trong sợi sẽ bị bay hơi và hình thành sợi sau phun trên đế thu. Có thể thay đổi đường kính, cấu trúc sợi, độ dày của lớp sợi bằng cách điều chỉnh các thông số như điện áp, tốc độ cấp liệu, khoảng cách giữa bộ thu và đầu phun, tính chất của dung dịch [4].

Spinel ferit mangan $MnFe_2O_4$ (MFO) là oxit bán dẫn đa nguyên được nghiên cứu nhiều trong các ứng dụng GS, xử lý nước thải, chế tạo siêu tụ, y sinh,... Một số công bố về chế tạo GS ở nhiệt độ phòng như hạt nano MFO pha tạp Co theo phương pháp đồng kết tủa hóa học để phát hiện LPG, H_2S cho thấy hiệu suất cảm biến tăng lên khi tăng nồng độ Co [5], hay chế tạo bằng phương pháp đốt cháy dung dịch thu được cảm biến nhạy với NH_3 ở nồng độ thấp 10 ppm [6]; chế tạo cảm biến hạt nano MFO bằng phương pháp thủy nhiệt đơn giản cho thấy hiệu suất cảm biến cao ở 200 °C, giới hạn phát hiện NO_2 thấp

(25 ppb), phản ứng và phục hồi nhanh chóng, độ chọn lọc cao, bề mặt xốp [7]; cảm biến màng mỏng MFO chế tạo theo phương pháp phun nhiệt phân nhạy với Ethanol ở 27 °C, phát hiện Acetone và Ethanol trong khoảng 15-75 ppm, thời gian phản hồi 17-52 giây, thời gian phục hồi 26-49 giây [8]. Các công bố này đều khẳng định MFO có tiềm năng để chế tạo GS nhằm phát hiện một số khí độc như H_2S, NO_2, NH_3.



Hình 1: Sơ đồ chế tạo sợi nano SMO MFO trực tiếp trên điện cực bằng phương pháp kéo sợi điện: (1) ống xi lanh, (2) bơm, (3) kim, (4) nguồn điện DC, (5) sợi sau phun, (6) đế thu, (7) điện cực Pt

Trong công bố này, phương pháp ES được sử dụng để tổng hợp NFs MFO trực tiếp trên điện cực giúp đơn giản hóa quy trình chế tạo cảm biến và cải thiện khả năng tích hợp. Kính hiển vi điện tử quét (SEM) và phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) để phân tích cấu trúc, kích thước, hình thái của NFs. Phương pháp phân tích phổ tán sắc tia X (EDX) để xác định các nguyên tố và tỷ lệ của chúng có trong NFs MFO. Khả năng nhạy khí của vật liệu trên điện cực, đặc biệt là khí H_2S và NO_2 cũng được kiểm tra cụ thể.

THỰC NGHIỆM

Muối $Mn(NO_3)_2$ 50 % và $Fe(NO_3)_3.9H_2O$ do hãng Xilong Chemical Co. sản xuất. Polymer PVA (Mw ≈ 130.000 Da) được cung cấp từ Sigma-Aldrich. Dung môi sử dụng là nước khử ion. Muối Mn^{2+} và Fe^{3+} theo tỷ lệ mol (1:2) được hòa tan hoàn toàn trong dung môi bằng máy khuấy từ để tạo dung dịch đồng nhất. Dung dịch tiền chất thu được sau khi thêm PVA vào và khuấy đều trong 24 giờ ở nhiệt độ phòng. PVA giúp ổn định cấu trúc sợi nhờ tạo độ nhớt và hỗ trợ hình thành mạng lưới sợi trong quá trình nung. Dung dịch tiền chất được chứa trong xylanh 10ml. Đầu phun sử dụng loại kim làm bằng thép không gỉ. Điện cực được rung siêu âm để làm sạch trước khi gắn lên bộ thu. Điện cực răng lược Pt trên đế Si/SiO_2 với khoảng cách giữa hai răng lược là 20 µm. Khoảng cách giữa đế thu và đầu kim được cố định là 13 cm. Điện thế một chiều giữa bộ thu và đầu phun giữ cố định ở 17 kV (cực dương gắn với kim phun, cực âm gắn vào bộ thu). Tốc độ bơm dung dịch là 0,2 mL/giờ trong suốt quá trình. Điện cực sau khi phun được nung ở 600 ^oC trong 3 giờ với tốc độ gia nhiệt 0,5 ^oC/phút. Quá trình nung ở nhiệt độ cao sẽ loại bỏ PVA và kết tinh vật liệu thành cấu trúc spinel MFO mong muốn. Trong khi nung, đường kính của sợi bị giảm, sợi bị co lại và có bề mặt thô hơn do sự hình thành của nhiều hạt nano [9]. Sự hình thành NFs MFO từ tiền chất có thể giải thích như sau: Muối nitrat kim loại khi nhiệt phân sẽ phân hủy để tạo SMO tương ứng và giải phóng khí NO_2 và O_2 theo phản ứng (1).

$$\begin{aligned} Mn(NO_3)_2 &\rightarrow MnO_X + NO_2 + O_2 \\ Fe(NO_3)_3 &\rightarrow Fe_2O_3 + NO_2 + O_2 \end{aligned} \quad (1)$$

Khi nhiệt độ thấp, $Mn(NO_3)_2$ và $Fe(NO_3)_3$ có thể phân hủy thành MnO_x và Fe_2O_3. Khi nhiệt độ tăng trên 350 ^oC, pha thứ cấp MnO_x và Fe_2O_3 bị loại bỏ hoàn toàn hình thành spinel MFO tinh khiết [10]. PVA giúp định hình và hỗ trợ hình thành cấu trúc xốp cho sợi trong quá trình nung. PVA nung trong không khí sẽ phân hủy và tạo thành CO_2 và H_2O.

$$\begin{aligned} &Mn(NO_3)_2 + 2Fe(NO_3)_3 + (C_2H_4O)_n + O_2 \\ &\xrightarrow[\text{không khí}]{600^oC} \\ &MnFe_2O_4 + 8NO_2 + 2nCO_2 + 2nH_2O \end{aligned} \quad (2)$$

Các mẫu được chuẩn bị cẩn thận để tiến hành đo, chụp cấu trúc, thành phần. Cụ thể, ảnh SEM dùng để đánh giá hình thái của NFs và phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX) được dùng để xác định thành phần nguyên tố của sợi MFO được chụp bằng máy Horiba 7593H/Hitachi S-4800. Về cấu trúc pha, giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) sẽ được xác định trên thiết bị Bruker D5005 với bức xạ Cu-K_α (λ = 1,5418 Å). Kích thước hạt tinh thể MFO được tính từ số liệu phổ XRD theo công thức Scherrer [11]:

$$D = \frac{0{,}9\lambda}{\beta\cos\theta} \quad (3)$$

với D là kích thước hạt tinh thể (nm), λ là chiều dài bước sóng của chùm tia tới, β là độ rộng tại nửa chiều cao (FWHM) của đỉnh nhiễu xạ đặc trưng và θ là góc nhiễu xạ (radian). Cuối cùng, tính chất nhạy khí của sợi nano trên điện cực sẽ được đánh giá một cách toàn diện. Cụ thể, phép đo được thực hiện theo phương pháp đo động thông qua sự thay đổi điện trở khi cảm biến tiếp xúc với khí mục tiêu [9]. Khí thử nghiệm được đưa vào buồng đo nhờ van chuyển mạch. Nồng độ khí thử được điều chỉnh

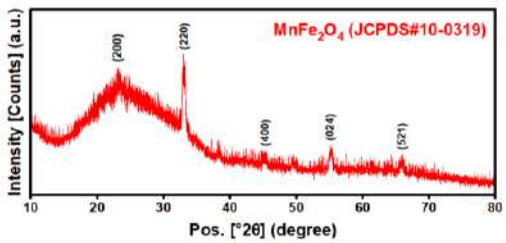
bằng cách thay đổi tỷ lệ trộn giữa không khí khô và khí thử (độ tinh khiết 99,999 %) bằng các bộ điều khiển lưu lượng khối MFC đảm bảo tổng lưu lượng khí không đổi trong suốt quá trình đo. Điện trở của cảm biến được theo dõi và ghi lại liên tục bằng thiết bị đo độ chính xác cao Keithley 2602B. Các đường cong phản ứng động của cảm biến khi tiếp xúc với các nồng độ khí khác nhau ở các nhiệt độ hoạt động khác nhau sẽ được phân tích để đánh giá hiệu suất. Độ đáp ứng (S) của các khí thử tính theo công thức sau:

$$S\ (\%) = \left| \frac{R_g - R_a}{R_a} \right| .100\% \qquad (4)$$

với R_a và R_g là điện trở cảm biến khi đo trong môi trường khí nền (không khí khô) và khí mục tiêu.

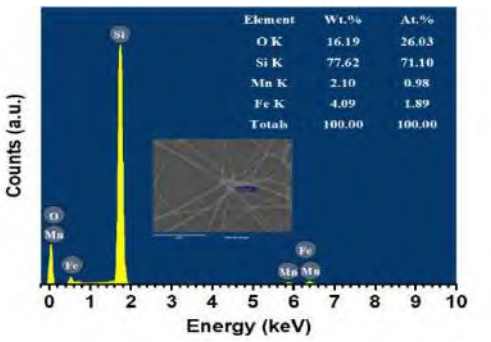
KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Cấu trúc pha qua giản đồ XRD (Hình 2) cho thấy cấu trúc spinel của NFs MFO được hình thành sau khi nung sợi sau phun ở 600 ^oC trong 3 giờ. Sự hình thành cấu trúc spinel MFO trong trường hợp này là kết quả của quá trình xử lý nhiệt các tiền chất vô định hình Quá trình này chuyển hóa các vật liệu tiền chất thành các pha tinh thể oxit mong muốn, được đặc trưng rõ ràng bởi các đỉnh nhiễu xạ cụ thể trong giản đồ XRD.



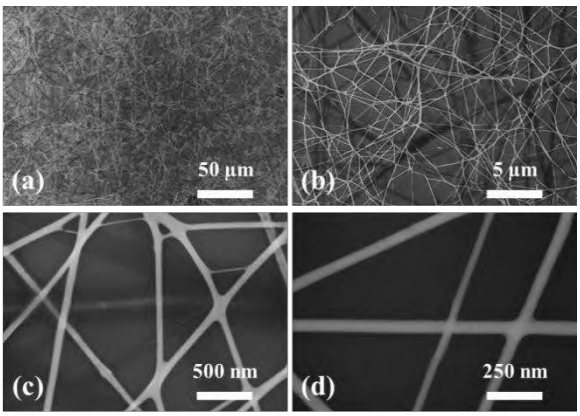
Hình 2: Phổ XRD của NFs MFO

Kết quả cho thấy có sự hình thành cấu trúc lập phương đặc trưng của ferit mangan với các đỉnh nhiễu xạ chính được phát hiện tương ứng với các mặt nhiễu xạ (220), (400), (024) và (521). Từ phổ XRD, kích thước hạt tinh tinh thể được tính qua công thức Scherrer với độ rộng tại nửa chiều cao của đỉnh nhiễu xạ đặc trưng (β = 0,009729 rad), góc Bragg (θ = 16,534505^o) cho thấy các hạt này có kích thước khoảng 14,88 nm. Pha vô định hình xuất hiện tại tại góc 2θ khoảng 23° khá bất thường, chúng tôi sẽ nghiên cứu kỹ hơn ở các công trình sau.



Hình 3: Phổ EDX của NFs MFO

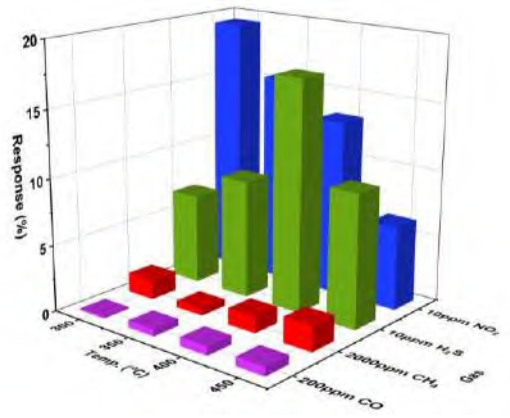
Thành phần nguyên tố của NFs được minh chứng thông qua phổ EDX trình bày trong Hình 3. Phổ EDX khẳng định sự hiện diện của ba nguyên tố cấu thành NFs MFO là Mn, Fe và O. Đặc biệt, sự xuất hiện của peak đặc trưng cho nguyên tố Si tại 1,74 keV là bằng chứng thực nghiệm cho quá trình hình thành sợi trên đế Si/SiO_2 trong phương pháp chế tạo. Kết quả phân tích định lượng chi tiết cho thấy tỷ lệ nguyên tử Mn và Fe đạt xấp xỉ (1:2), phù hợp với tỷ lệ lý thuyết của hai nguyên tố này trong cấu trúc spinel MFO. Điều này khẳng định tính chính xác của quy trình tổng hợp vật liệu. Bên cạnh đó, tỷ lệ cao bất thường của Si và O trong phổ được giải thích là do sợi MFO được phân bố phân tán dạng mạng nhện trên đế Si/SiO_2. Điều này được thể hiện qua kết quả đo SEM.



Hình 4: Ảnh kính hiển vi điện tử quét (SEM) của NFs MFO sau khi nung ủ

Cấu trúc hình thái của các sợi MFO được thể hiện rõ trong Hình 4 khi tiến hành phân tích SEM với các độ phóng đại khác nhau. Phương pháp ES cho phép tổng hợp NFs có kích thước rất nhỏ từ vài chục đến vài trăm nanomet. Qua các ảnh SEM có thể thấy NFs thu được có cấu trúc đồng nhất với đường kính sợi dao động trong khoảng 30-100 nm. Sợi đan xen ngẫu nhiên tạo thành mạng lưới liên

tục như mạng nhện là đặc trưng điển hình của sợi được tạo ra bằng phương pháp ES. Các sợi nano bám dính chặt vào bề mặt của điện cực, điều này đã được quan sát kỹ hơn trong các phân tích SEM dạng mặt cắt ngang trong một số trước đây của nhóm [12, 13]. Đường kính sợi nhỏ kết hợp mạng lưới NFs phân tán điện cực giúp làm tăng diện tích bề mặt vật liệu, phù hợp cho ứng dụng cho came biến khí.



Hình 5: Độ đáp ứng của cảm biến NFs MFO đối với các loại khí thử khác nhau ở nhiệt độ đo từ 300-450 ^{o}C

Trong nghiên cứu này, tính nhạy khí của sợi nano MFO được phun trên điện cực được tiến hành với bốn khí thử gồm CO (200 ppm), CH_4 (2000 ppm), H_2S (10 ppm) và NO_2 (10 ppm) tại các nhiệt độ đo khác nhau từ 300 ^{o}C tới 450 ^{o}C. Kết quả trên Hình 5 cho thấy CO và CH_4 có độ đáp ứng thấp (< 2 %) tại các nhiệt độ khảo sát, không đủ để phân biệt rõ so với tín hiệu nền. Khí NO_2 thể hiện độ đáp ứng cao nhất tại 300 ^{o}C (19,38 %), trong khi khí H_2S có độ đáp ứng cao nhất tại 400 °C (17,06 %). Theo các tiêu chuẩn an toàn lao động (như NIOSH/OSHA), H_2S và NO_2 là các khí độc hại có nguy cơ cao do đặc tính không màu, không mùi ở nồng độ thấp, khó phát hiện bằng giác quan và khả năng gây ngạt thở nhanh khi hít phải. Do đó, các kết quả này cho thấy tiềm năng phát triển cảm biến H_2S và cảm biến NO_2 trên cơ sở sợi nano MFO.

KẾT LUẬN

Sợi nano mangan ferit MFO đã chế tạo thành công trực tiếp trên điện cực bằng phương pháp phun tĩnh điện. Sợi MFO thu được với đường kính sợi khoảng 30-100 nm, tạo thành lưới dạng mạng nhện đan xen điển hình giúp tăng diện tích bề mặt riêng và tăng khả năng khuếch tán khí hiệu quả. Khảo sát tính nhạy khí của cảm biến sợi nano MFO chế tạo được cho thấy cảm biến có đáp ứng tốt với các khí NO_2 và H_2S nhưng lại không nhạy với các khí CO và CH_4. Những kết quả này giúp hiểu biết sâu sắc hơn về các cảm biến khí trên cơ sở sợi nano MFO.

Tài liệu tham khảo

1. S. Ramakrishna, K. Fujihara, W.-E. Teo, T.-C. Lim, Z. Ma, An Introduction to Electrospinning and Nanofibers, World Scientific, Singapore (2005).
2. B. Ding, M. Wang, J. Yu, G. Sun, Sensors, 9, 1609 (2009).
3. Z.U. Abideen, A. Katoch, J.H. Kim, Y.J. Kwon, H.W. Kim, S.S. Kim, Sensors Actuators, B Chem., 221, 1499 (2015).
4. J. Xue, T. Wu, Y. Dai, Y. Xia, Chem. Rev., 119, 5298 (2019).
5. D.D, J.A.M, N.D.P, T.R, J.P. J, Solid State Commun., 339, 114500 (2021).
6. R.H. Vignesh, K.V. Sankar, S. Amaresh, Y.S. Lee, R.K. Selvan, Sensors Actuators, B Chem., 220, 50 (2015).
7. Y.-K. Li, L. Cheng, X.-D. Zhang, X. Guo, Solid State Ionics, 336, 102 (2019).
8. V. Nagarajan, A. Thayumanavan, Appl. Surf. Sci., 428, 748 (2018).
9. N. Van Hoang, C.M. Hung, N.D. Hoa, N. Van Duy, I. Park, N. Van Hieu, Sensors Actuators, B Chem., 282, 876 (2019).
10. S. Meena, K.S. Anantharaju, S. Malini, A. Dey, L. Renuka, S.C. Prashantha, Y.S. Vidya, Ceram. Int., 47, 14723 (2021).
11. K. Thangavel, A. Balamurugan, T. Venkatachalam, E. Ranjith Kumar, Superlattices Microstruct., 90, 45 (2016).
12. N. Van Hoang, L.M. Duc, N.T. Hiep, N.M. Hung, C.V. Nguyen, P.T. Hung, P.D. Hoat, V.K. Vo, Y. Heo, J. Alloys Compd., 936, 168276 (2023).
13. P.H. Phuoc, N. Van Hoang, N.M. Hung, P.T. Hung, P.D. Hoat, N. Van Hieu, Sensors Actuators, B Chem., 380, 133306 (2023).

ẢNH HƯỞNG ĐỒNG PHA TẠP Mn-Zn ĐẾN PHẨM CHẤT MÀNG MỎNG NỀN CuO

Nguyễn Văn Lợi[1,2], Nguyễn Sơn Lâm[2], Vũ Thị Huyền Trang[3], Phạm Đức Anh[4], Bùi Nguyên Quốc Trình[4,*]

[1]Khoa Cơ bản, Học viện Kỹ thuật mật mã, Số 141 Chiến Thắng, Thanh Liệt, Hà Nội
[2]Khoa Vật lý, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội, Số 334 Nguyễn Trãi, Thanh Xuân, Hà Nội
[3]Khoa Dược, Trường Đại học Đại Nam, Số 1, Phố Xốm, Phú Lương, Hà Nội
[4]Khoa Công nghệ Kỹ thuật tiên tiến, Trường Đại học Việt Nhật, Đại học Quốc gia Hà Nội, Lưu Hữu Phước, Từ Liêm, Hà Nội

*Email: trinhbnq@vnu.edu.vn

Tóm tắt

Vật liệu oxit bán dẫn loại p có entropy cao đang là hướng nghiên cứu tiềm năng nhằm phát triển các vật liệu mới có tính chất vượt trội ứng dụng cho công nghệ điện - điện tử. Trong nghiên cứu này, màng mỏng oxit đa thành phần $Cu_{1-2x}Mn_xZn_xO$ với x = 0,05; 0,10; 0,15; 0,20; 0,25; 0,30; 0,33 được chế tạo thành công trên đế kính bằng phương pháp sol-gel kết hợp kỹ thuật quay phủ. Kết quả phân tích phổ nhiễu xạ tia X cho thấy xu hướng giảm kích thước tinh thể từ 12,62 nm xuống 6,00 nm, khi tăng thành phần Mn và Zn. Hình ảnh bề mặt màng mỏng được quan sát bởi kính hiển vi điện tử quét SEM thấy chất lượng bề mặt màng mỏng được cải thiện đáng kể. Kết quả phép đo độ hấp thụ UV-Vis cho thấy năng lượng vùng cấm tăng từ 2,17 eV đến 2,98 eV, phù hợp với cơ chế ứng suất mạng và sự giảm kích thước hạt. Đặc biệt, điện trở bề mặt màng mỏng giảm từ 3,7 MΩ/sq xuống 1,57 MΩ/sq. Với cấu trúc ổn định, màng mỏng oxit đa thành phần $Cu_{1-2x}Mn_xZn_xO$ có tiềm năng ứng dụng trong transistor màng mỏng, Chip bán dẫn, cảm biến hoặc lớp chuyển tiếp trong các thiết bị quang điện tử.

Keywords: Màng mỏng, oxit kim loại, CuO, Sol-gel, Bán dẫn loại p.

GIỚI THIỆU

Sự phát triển của điện tử, quang điện tử, công nghệ nano và trí tuệ nhân tạo làm gia tăng nhu cầu vật liệu bán dẫn mới có tính chất quang điện vượt trội, bổ sung hoặc thay thế silicon truyền thống [1]. Trong đó, oxit kim loại chuyển tiếp (Cu, Mn, Zn, Ni, Co,…) nổi bật nhờ vùng cấm điều chỉnh được, độ linh động hạt tải cao, truyền qua tốt, ổn định hóa học và chi phí chế tạo thấp [2-4].

Oxit bán dẫn loại p ngày càng được quan tâm nhờ ứng dụng trong transistor màng mỏng, màn hình trong suốt, pin mặt trời, cảm biến và linh kiện quang điện tử [5-7]. Tuy nhiên, các đơn oxit như CuO, MnO, NiO còn hạn chế về mật độ lỗ trống, độ linh động và ổn định pha, nên hướng nghiên cứu hệ oxit đa thành phần để cải thiện tính quang điện và ổn định cấu trúc được xem là triển vọng [8].

Gần đây, vật liệu entropy cao (HEMs) và oxit entropy cao (HEOs) được chú ý nhờ khả năng ổn định pha, cùng các hiệu ứng entropy cao, khuếch tán chậm và biến dạng mạng, góp phần nâng cao hiệu suất thiết bị [9-12]. Trên cơ sở đó, nghiên cứu này chế tạo màng mỏng $Cu_{1-2x}Mn_xZn_xO$ bằng sol-gel quay phủ, đây là phương pháp đơn giản, chi phí thấp, dễ kiểm soát sau đó ủ nhiệt ở 500 °C trong không khí. Kết quả được trình bày trong các phần tiếp theo [13-15].

THỰC NGHIỆM

Màng mỏng $Cu_{1-2x}Mn_xZn_xO$ được chế tạo qua ba bước chính. Trước hết, đế kính được làm sạch bằng siêu âm trong axeton, ethanol và nước DI, sau đó sấy khô và ngâm trong dung dịch HF loãng 2 % trong 60 s để tăng độ nhám bề mặt.

Các muối $Cu(CH_3COO)_2{\cdot}H_2O$, $Mn(CH_3COO)_2{\cdot}4H_2O$ và $Zn(CH_3COO)_2{\cdot}2H_2O$ (theo tỷ lệ mol ở Bảng 1) được hòa tan trong ethanol 0,25 M, khuấy ở 200 vòng/phút trong 5 phút rồi 500 vòng/phút trong 40 phút. Tiếp đó, bổ sung monoetanolamin (MEA) với tỉ lệ mol Cu^{2+}:MEA = 1:2. Dung dịch được khuấy ở 75 °C trong 60 phút để phản ứng thủy phân hoàn tất, sau đó làm nguội về nhiệt độ phòng.

Màng được lắng đọng bằng phương pháp quay phủ (spin-coating), lặp lại ba lần để đạt độ dày mong

muốn; sau mỗi lần phủ, mẫu sấy ở 100 °C trong 7 phút. Cuối cùng, màng được ủ trong không khí ở 500 °C trong 30 phút nhằm tăng khả năng kết tinh và ổn định cấu trúc.

Bảng 1: Nồng độ mol của màng mỏng $Cu_{1-2x}Mn_xZn_xO$

Mẫu	Giá trị của x	Nồng độ mol (mol/L)	
		Cu	Mn và Zn
CuO	0,00	0,250	0
M1	0,05	0,225	0,0125
M2	0,10	0,200	0,0250
M3	0,15	0,175	0,0375
M4	0,20	0,150	0,0500
M5	0,25	0,125	0,0625
M6	0,30	0,100	0,0750
M7	0,33	0,085	0,0825

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Cấu trúc tinh thể

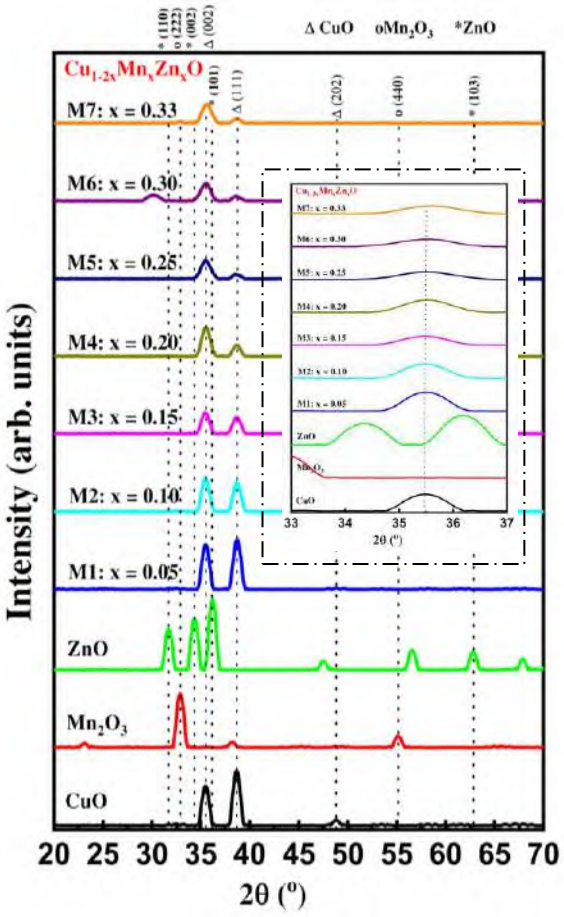
Hình 1 trình bày phổ nhiễu xạ tia X của các mẫu màng mỏng oxit đa thành phần $Cu_{1-2x}Mn_xZn_xO$, mẫu M1 và M2 cho thấy phổ nhiễu xạ sự tương đồng với mẫu đơn chất CuO.

Cường độ các đỉnh (002) và (111) giảm so với CuO đơn chất nhưng vẫn trội hơn các đỉnh khác, cho thấy màng định hướng chủ yếu theo hai mặt phẳng này. Không quan sát thấy đỉnh đặc trưng của Mn và Zn, chứng tỏ chúng đã thay thế vào mạng CuO nhờ bán kính ion Zn^{2+} (0,74 nm) và Mn^{3+} (0,645 nm) gần với Cu^{2+} (0,73 nm).

Khi giảm tỉ lệ CuO, mẫu M3 tiếp tục giảm cường độ (002) và (111), trong khi M4 ghi nhận sự tăng nhẹ (002) nhưng (111) vẫn giảm. Mẫu M5 (Mn, Zn mỗi thành phần 25 %) cho thấy các đỉnh CuO suy giảm rõ và bị mở rộng. Tại M6 xuất hiện thêm đỉnh mới ở 2θ = 30,15° với cường độ yếu, bán rộng lớn. Mẫu M7 (tỉ lệ Mn, Zn gần bằng Cu) có các cực đại tại 2θ = 30,15°, 35,51° và 38,7°.

Khi Mn và Zn tăng mạnh ở M7, không xuất hiện đỉnh pha lạ nào khác, chứng tỏ mẫu đã hình thành cấu trúc lập phương đơn giản, đặc trưng của vật liệu entropy cao, chỉ còn lại hai đỉnh CuO với cường độ thấp.

Kích thước hạt, ứng suất và mật độ biến dạng được trình bày trong Bảng 2. Kết quả cho thấy kích thước hạt giảm từ 16,85 nm ở mẫu CuO (100 % Cu) xuống 6 nm ở mẫu M7 (Cu:Mn:Zn = 34:33:33). Nguyên nhân là do ion Mn^{3+} (nhỏ hơn) và Zn^{2+} thay thế Cu^{2+} trong mạng, làm tăng biến dạng mạng, giảm kích thước ô mạng và do đó giảm kích thước hạt, phù hợp với các nghiên cứu trước [16].



Hình 1: Giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) của màng mỏng oxit đa thành phần $Cu_{1-2x}Mn_xZn_xO$

Bảng 2: Các thông số mạng của màng mỏng oxit đa thành phần $Cu_{1-2x}Mn_xZn_xO$

Mẫu	2θ (°)	FWHM (°)	D (nm)	$\varepsilon \times 10^3$	$\delta \times 10^3$ (nm^{-2})
CuO	35,51	0,49	16,85	2,06	3,52
M1	35,52	0,66	12,62	2,75	6,28
M2	35,51	0,77	10,80	3,21	8,57
M3	35,51	0,89	9,41	3,68	11,30
M4	35,55	0,98	8,53	4,06	13,75
M5	35,56	1,18	7,04	4,92	20,15
M6	35,56	1,31	6,38	5,43	24,55
M7	35,61	1,39	6,00	5,77	27,77

Ngoài ra, sự gia tăng tỉ lệ Mn và Zn còn làm tăng số tâm tạo mầm, hình thành các hạt nhỏ hơn [17]. Việc thay thế Cu^{2+} bằng Mn^{3+} và Zn^{2+} cũng làm giảm khả năng khuếch tán và cản trở sự phát triển của CuO, góp phần giảm kích thước hạt [18]. Xu hướng này tương đồng với kết quả trước đây trên màng mỏng $Cu_{1-2x}Mn_xSn_xO$ [16].

Bảng 2 cho thấy khi tăng tỉ lệ Mn và Zn, ứng suất nén (ε) tăng, kích thước hạt giảm, kéo theo sự mở rộng FWHM và gia tăng mật độ sai lệch mạng (δ). Kết quả này phù hợp với nghiên cứu của H. P. He và cộng sự về mối quan hệ giữa ε, δ, kích thước hạt và FWHM [19].

Hình thái bề mặt

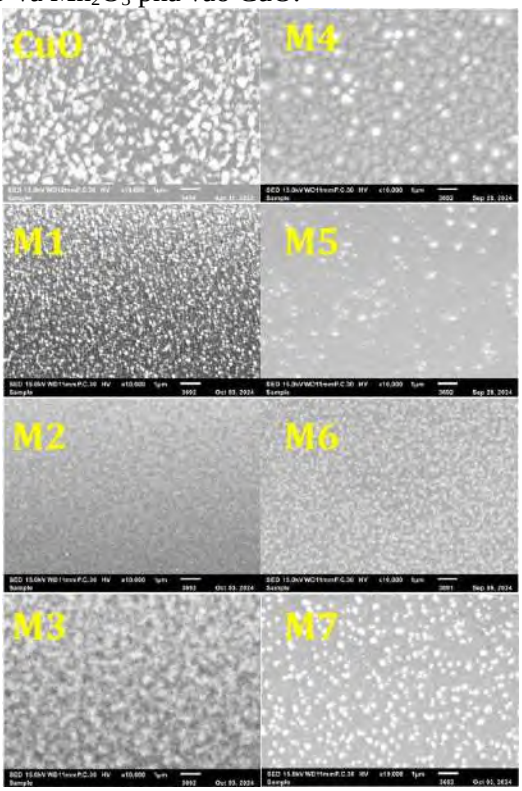
Hình thái bề mặt các màng mỏng oxit bán dẫn đa thành phần $Cu_{1-2x}Mn_xZn_xO$ được quan sát bằng kính hiển vi điện tử quét SEM thể hiện qua Hình 2. Mẫu M1 (90 % CuO) có độ kết tinh cao, hạt dày và phân bố đồng đều. Khi pha tạp Mn, Zn ở M2, M3, bề mặt mịn hơn, mật độ và kích thước hạt giảm nhẹ. Ở M4, M5 xuất hiện hạt cầu lớn, có thể do dư Zn, Mn. M6 có hạt nhỏ, đồng đều, không còn hạt lớn nổi bật; M7 xuất hiện hạt lớn hơn M6 nhưng vẫn phân bố đều. Kích thước hạt theo SEM khoảng 100-200 nm, lớn hơn nhiều so với giá trị Debye-Scherrer (Bảng 2), do sự kết tụ, phù hợp với quan sát của M. Zerouali [20].

Tỉ lệ phần trăm nguyên tử các thành phần Cu, Mn, Zn trong màng mỏng oxit bán dẫn được phân tích và đo đạc bằng phương pháp phân tích phổ tán xạ năng lượng (EDS). Kết quả đo đạc được thể hiện trong Bảng 3.

Kết quả cho thấy tỉ lệ phần trăm các thành phần Mn và Zn không hoàn toàn trùng khớp so với giá trị lý thuyết. Trong đó, thành phần Mn có độ chính xác cao hơn so với Zn và tỉ lệ phần trăm thành phần của Zn cao hơn so với lý thuyết. Sự sai lệch này có thể được giải thích do giới hạn của thiết bị, đặc biệt là khi các phổ đỉnh của các nguyên tố có năng lượng gần nhau, gây hiện tượng chồng phổ [16].

Tính chất quang

Độ rộng vùng cấm tăng từ 2,17 eV (CuO) lên 2,76 eV (M2), giảm nhẹ ở M3 (2,74 eV), rồi tăng dần đến 2,98 eV (M7) khi hàm lượng Mn, Zn tăng. Sự thay thế Zn^{2+} (bán kính gần Cu^{2+}) và Mn^{3+} (nhỏ hơn Cu^{2+}) gây ứng suất nén, làm E_g tăng [21]. So với $Cu_{1-2x}Mn_xSn_xO$ [16], độ tăng E_g ở đây thấp hơn do Zn^{2+} ít gây biến dạng mạng. Ngoài ra, hiệu ứng Burstein-Moss cũng góp phần, khi pha tạp làm mức Fermi dịch chuyển, mở rộng E_g [22]. Kết quả này phù hợp với nghiên cứu của I. Y. Erdogan [23] về ZnO và Mn_2O_3 pha vào CuO.



Hình 2: Ảnh SEM của màng mỏng oxit đa thành phần $Cu_{1-2x}Mn_xZn_xO$

Bảng 3: Phần trăm nguyên tử của các nguyên tố Cu, Mn và Zn. Tính chất điện, quang của các màng mỏng mỏng oxit $Cu_{1-2x}Mn_xZn_xO$

Mẫu	Phần trăm nguyên tử Cu (%)	Phần trăm nguyên tử Mn (%)	Phần trăm nguyên tử Zn (%)	E_g (eV)	Điện trở bề mặt R_s (MΩ/sq)
M1	90,4	7,0	2,6	2,75	3,70
M2	74,3	8,1	17,5	2,76	2,10
M3	69,2	16,1	14,7	2,74	1,57
M4	57,6	22,0	20,4	2,76	1,60
M5	46,6	23,4	30,0	2,79	1,65
M6	41,4	25,4	33,2	2,92	2,70
M7	35,9	28,9	35,2	2,98	2,03

Tính chất điện

Giá trị điện trở bề mặt màng mỏng được đo bằng phương pháp bốn mũi dò (Bảng 3). Điện trở giảm từ M1 (3,7 MΩ/sq) xuống M3 (1,57 MΩ/sq), tăng lại ở M4-M6 (1,60-2,70 MΩ/sq) và giảm ở M7 (2,03 MΩ/sq), cho thấy không tuân theo xu hướng tuyến tính. Điện trở lớn hơn nghiên cứu Cu-Mn-Sn (0,034 kΩ/sq) [16]. Tương tự, Nesa [24] quan sát

thấy màng CuO pha Zn có điện trở suất tăng đến vượt giới hạn pha; nghiên cứu với Sn cũng cho kết quả tương đồng [25]. Kết quả phù hợp SEM: M1-M3 có hạt nhỏ, đồng đều nên điện trở giảm; M4-M6 xuất hiện hạt lớn, dư pha tạp làm giảm độ dẫn; ở M7, mật độ hạt tải cao cải thiện độ dẫn, tốt hơn CuO tinh khiết (16,14 MΩ/sq) [26] và một số màng entropy cao [27].

KẾT LUẬN

Màng mỏng oxit bán dẫn đa thành phần $Cu_{1-2x}Mn_xZn_xO$ đã được chế tạo thành công trên đế kính bằng phương pháp sol-gel kết hợp quay phủ và khảo sát về cấu trúc, hình thái, quang và điện. Kết quả XRD cho thấy cường độ các đỉnh CuO, Mn_2O_3, ZnO giảm mạnh, kích thước tinh thể giảm khi tăng Mn, Zn. Độ rộng vùng cấm tăng từ 2,17 eV đến 2,98 eV, phù hợp với ứng suất mạng và sự giảm kích thước hạt. Điện trở bề mặt thấp nhất ở mẫu M3 (1,57 MΩ/sq) và đạt 2,03 MΩ/sq ở mẫu M7, cải thiện so với CuO tinh khiết, tiềm năng ứng dụn cho transistor màng mỏng, chip bán dẫn, cảm biến và lớp chuyển tiếp quang điện tử. Nghiên cứu tiếp theo, phép đo Hall sẽ được thực hiện để xác định nồng độ, độ linh động, loại hạt tải và mở rộng thành phần lên vật liệu entropy cao chứa hơn năm nguyên tố.

Lời cảm ơn: Nghiên cứu này được tài trợ từ đề tài Khoa học Công nghệ mã số QG.25.12, Đại học Quốc gia Hà Nội.

Tài liệu tham khảo

1. J. Shi, J. Zhang, L. Yang, M. Qu, D.-C. Qi, and K. H. L. Zhang, Advanced Materials, 2006230, 2021.
2. A. Moumen, G. C. W. Kumarage, và E. Comini, Sensors, 1359, 2022.
3. H.A. Al-Jawhari, Materials Science in Semiconductor Processing, 241-252, 2015.
4. Z.-W. Shang, H.-H. Hsu, Z.-W. Zheng, and C.-H. Cheng, Nanotechnology Reviews, 422-443, 2019.
5. S. Dolai, R. Dey, S. Hussain, R. Bhar, and A. K. Pal, Materials Science and Engineering: B, 153-161, 2018.
6. E.C. Nwanna, P. E. Imoisili, S. O. Bitire, and T.-C. Jen, Coatings, 11, 1545, 2021.
7. K. Ungeheuer, K. W. Marszalek, W. Tokarz, M. Perzanowski, Z. Kąkol, and M. Marszalek, Sci Rep, 19830, 2024.
8. Banu Bahşi, Z., & Oral, A. Y., Optical Materials, 672-678, 2007.
9. M. Asim and c.s., Molecules, 18, 2022.
10. Q. He and Y. Yang, Front. Mater., 5, 2018.
11. B. Talluri, K. Yoo, and J. Kim, Journal of Environmental Chemical Engineering, 106932, 2022.
12. S. Sen, M. Palabathuni, K.M. Ryan, and S. Singh, ACS Energy Lett., 3694-3718, 2024.
13. Yue Yin, Proceedings of the 3rd International Conference on Materials Chemistry and Environmental Engineering (CONF-MCEE 2023), Part II, 291-301, 2023
14. F.T.Z. Toma, M. S. Rahman, and K.H. Maria, Discov Mater, 60, 2025.
15. Moussa N. B., et al., RSC Advances, 11, 22723-22733, 2021.
16. D.T. Nam and B.N.Q. Trinh, Thin Solid Films, vol 802, 140441, 2024.
17. M. Nesa, M. Sharmin, and A. H. Bhuiyan, Materials Science in Semiconductor Processing, 105479, 2021.
18. A. Sinha, S.K. Sahu, S. Biswas, M. Mandal, V. Mandal, và T. K. Ghorai, Current Research in Green and Sustainable Chemistry, 100244, 2022.
19. H.P. He and c.s., Journal of Applied Physics, 023503, 2006.
20. M. Zerouali and c.s., Optical Materials, 115495, 2024.
21. T.P. Rao, M.C.S. Kumar, S.A. Angayarkanni, and M. Ashok, Journal of Alloys and Compounds, 413-417, 2009.
22. C. Guillén, Electronic Materials, 1, 2025,
23. İ.Y. Erdoğan and Ö. Güllü, Journal of Alloys and Compounds, 378-383, 2010.
24. M. Nesa, M. Sharmin, K.S. Hossain, and A.H. Bhuiyan, J Mater Sci: Mater Electron, 12523-12534, 2017.
25. J. Wu, K. S. Hui, K. N. Hui, L. Li, H.-H. Chun, and Y. R. Cho, J Mater Sci: Mater Electron, 1719-1724, 2016
26. N.V. Loi, L.T.N. Mai, N.H. Luong, and B. Nguyen Quoc Trinh, Optical Materials:X, 100246, 2023
27. T.X. Nguyen and c.s., ACS Comb. Sci., 858-866, 2020.

ẢNH HƯỞNG CỦA THỜI GIAN CHẾ TẠO ĐẾN TÍNH CHẤT QUANG CỦA CÁC CHẤM LƯỢNG TỬ BÁN DẪN CdSSe PHA TẠP Co

Nguyễn Thị Thu Hoàn[1,2], Giáp Tùng Dương[1], Bùi Thị Huyền Chang[1], Nguyễn Văn Trường[1], Nguyễn Xuân Ca[2], Đỗ Thị Huế[3], Vũ Thị Kim Liên[4], Nguyễn Thị Hằng Nga[5], Phạm Văn Dương[6], Phạm Thanh Hiếu[7] và Phạm Minh Tân[7,*]

[1]Trường Đại học Kỹ thuật Công nghiệp, Đại học Thái Nguyên
[2]Trường Đại học Khoa học, Đại học Thái Nguyên
[3]Trường Đại học Sư phạm, Đại học Thái Nguyên
[4]Viện nghiên cứu lý thuyết và ứng dụng Hà Nội, Đại học Duy Tân
[5]Trường Đại học Thuỷ lợi
[6]Viện Vật lý, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam
[7]Học viện Công nghệ Bưu chính Viễn thông

*Email: tanpm@tnut.edu.vn

Tóm tắt:

Các chấm lượng tử (QDs) bán dẫn CdSSe pha tạp ion Co^{2+} đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp hóa ướt. Ảnh hưởng của thời gian chế tạo đến thành phần, cấu trúc và tính chất quang của CdSSe:Co đã được khảo sát. Kết quả XRD cho thấy các mẫu có cấu trúc lập phương, kích thước tinh thể thay đổi theo thời gian chế tạo. Phổ EDX chứng minh sự pha tạp thành công của ion Co^{2+} vào mạng CdSSe. Khi tăng thời gian chế tạo, đỉnh hấp thụ (UV-vis) và huỳnh quang (PL) dịch đỏ do kích thước hạt tăng. Hiệu suất phát quang giảm mạnh từ 46,29 % (1 phút) xuống 0,53% (60 phút). Thời gian sống huỳnh quang được xác định bằng phổ PL phân giải thời gian. Các kết quả cho thấy QDs CdSSe:Co có tiềm năng ứng dụng trong y sinh.

Từ khóa: CdSSe, chấm lượng tử, Cobalt, tính chất quang.

GIỚI THIỆU

Các chấm lượng tử (QDs) bán dẫn có kích thước siêu nhỏ (2-10 nm) thể hiện hiệu ứng giam giữ lượng tử mạnh, từ đó có các tính chất quang - điện độc đáo, thích hợp cho ứng dụng trong pin mặt trời [1, 2], LED [3, 4], quang xúc tác [5, 6] và điện tử [7]. Trong đó, QDs hợp kim ba thành phần CdSSe được quan tâm nhiều nhờ khả năng điều chỉnh vùng cấm và độ ổn định quang cao; bằng cách thay đổi tỷ lệ S/Se, có thể điều chỉnh bước sóng phát xạ trong vùng khả kiến.

Bên cạnh đó, việc pha tạp kim loại chuyển tiếp (Mn, Co, Cu, Cr, Gd,…) giúp tăng cường tính chất quang và điện, thậm chí bổ sung thêm tính chất từ: Cr làm thay đổi bước sóng và tăng cường độ phát xạ của CdS [8], Co gây dịch xanh đỉnh exciton trong ZnSe [9], Mn nâng cao cường độ phát xạ của CdSSe [10], còn Gd kéo dài thời gian sống huỳnh quang của CdTeSe lên hàng trăm lần [11]. Tuy nhiên, việc tổng hợp QDs pha tạp KLCT vẫn còn thách thức do khó kiểm soát chính xác thành phần và sự phân bố tạp chất. Các yếu tố như nhiệt độ, thời gian chế tạo, nồng độ ligan và tỷ lệ tiền chất ảnh hưởng mạnh đến đặc trưng cấu trúc - quang. Trong nghiên cứu này, đối tượng khảo sát là ảnh hưởng của thời gian chế tạo đến đặc trưng cấu trúc và tính chất quang của QDs CdSSe pha tạp Co.

THỰC NGHIỆM

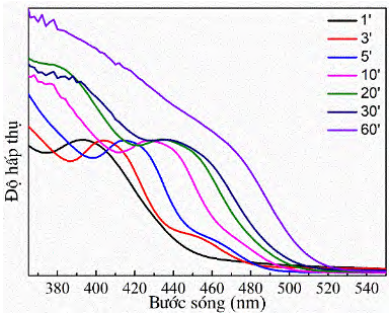
Hóa chất: Các hóa chất sử dụng để tổng hợp QDs CdSSe pha tạp Co gồm: CdO (99,5 %), Se (99,98 %), S (99,98 %), $Co(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$ (98 %), 1-octadecene (ODE, 90 %), trioctylphosphine (TOP, 97 %), axit oleic (OA, 90 %), *n*-hexane và isopropanol (98 %). Tất cả được cung cấp bởi Sigma-Aldrich.

Tổng hợp QDs CdSSe pha tạp Co: Tiền chất S và Se được hòa tan trong ODE và TOP ở 100 °C để tạo dung dịch S^{2-} và Se^{2-} với tỉ lệ S/Se điều chỉnh theo yêu cầu. CdO được khuấy với OA và ODE trong bình ba cổ ở 200 °C trong 50 phút thu được dung dịch ion Cd^{2+}. Muối $Co(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$ được hòa tan trong TOP và ODE ở 100 °C trong 60 phút để tạo dung dịch Co^{2+}, với hàm lượng điều chỉnh theo tỉ lệ Co/Cd. Dung dịch Co^{2+} được trộn với dung dịch Cd^{2+}, sau đó dung dịch S^{2-}/Se^{2-} được bơm nhanh vào hỗn hợp ở 280 °C và giữ phản ứng trong 60 phút để thu được QDs CdSSe:Co.

Các QDs sau phản ứng được làm nguội đến nhiệt độ phòng, kết tủa trong isopropanol, ly tâm ở 14.000 vòng/phút để loại tạp chất, rồi phân tán lại trong *n*-hexane cho các phép đo cấu trúc, thành phần, tính chất quang và từ. Toàn bộ quá trình tổng hợp được tiến hành trong môi trường khí N_2 (99,9995 %).

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Tính chất hấp thụ: Phổ hấp thụ của QDs CdSSe:Co (nồng độ Co 8 %) được đo bằng máy Jasco V-570 (Hình 1). Ở thời gian phản ứng 1 phút, đỉnh exciton xuất hiện tại 393 nm (3,15 eV), cao hơn so với bán dẫn khối CdSSe (2,1 eV) do hiệu ứng giam giữ lượng tử. Khi tăng thời gian phản ứng, đỉnh hấp thụ dịch dần về bước sóng dài (từ 393 nm đến 468 nm sau 60 phút), phản ánh sự giảm năng lượng vùng cấm (Bảng 1) do kích thước hạt tăng lên và hiệu ứng giam giữ giảm.



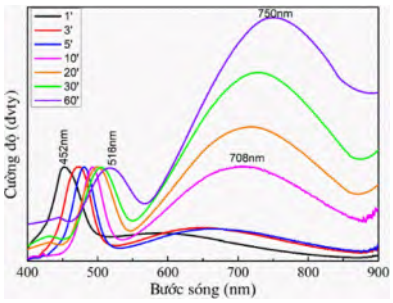
Hình 1: Phổ hấp thụ của các QD CdSSe:Co ở thời gian chế tạo từ 1 phút đến 60 phút

Bảng 1: Đỉnh hấp thụ, độ rộng vùng cấm, đỉnh huỳnh quang của các QDs CdSSe:Co

Mẫu	Đỉnh hấp thụ (nm)	E_g (eV)	Đỉnh PL (nm)
CdSSe:Co 1’	393	3,15	452
CdSSe:Co 3’	404	3,06	473
CdSSe:Co 5’	415	2,98	480
CdSSe:Co 10’	429	2,89	492
CdSSe:Co 20’	438	2,83	499
CdSSe:Co 30’	444	2,79	505
CdSSe:Co 60’	468	2,65	516

Ở các mẫu có thời gian phản ứng ≥ 20 phút, phổ hấp thụ mở rộng, cho thấy khả năng hấp thụ ánh sáng khả kiến được cải thiện. Hiện tượng này có thể bắt nguồn từ sự pha tạp Co^{2+} vào mạng CdSSe, tạo ra các mức năng lượng tạp trong vùng cấm và hỗ trợ quá trình chuyển điện tử. Đồng thời, sự tăng thời gian phản ứng làm kích thước hạt không đồng đều, cũng góp phần mở rộng đỉnh hấp thụ. Như vậy, thời gian chế tạo ảnh hưởng đồng thời đến kích thước tinh thể và mức độ pha tạp ion Co^{2+}.

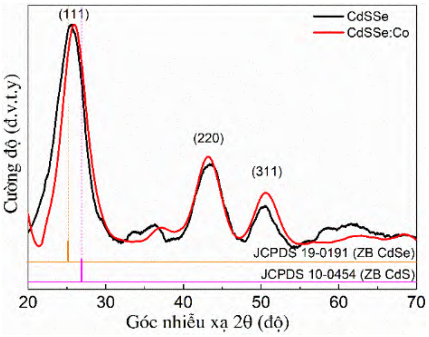
Tính chất phát quang: Phổ PL của QDs CdSSe:Co (Hình 2) cho thấy đỉnh phát xạ exciton dịch đỏ từ 452 nm (1 phút) đến 516 nm (60 phút). Sự dịch chuyển này chủ yếu do kích thước hạt tăng, làm giảm hiệu ứng giam giữ lượng tử [12]. Theo mô hình Brus, hiệu ứng giam giữ suy yếu thu hẹp mức năng lượng vùng cấm, dẫn đến phát xạ ở bước sóng dài hơn. Ngoài ra, thời gian phản ứng kéo dài có thể làm thành phần mẫu chuyển từ CdSSe giàu S sang CdSSe giàu Se (do tốc độ kết tinh khác nhau), trong đó CdSe có vùng cấm nhỏ hơn CdS, góp phần gây dịch đỏ phổ phát xạ.



Hình 2: Phổ PL của của CdSSe:Co ở thời gian chế tạo từ 1 phút đến 60 phút

Ngoài phát xạ exciton, các mẫu CdSSe:Co đều xuất hiện đỉnh phát xạ ở vùng 708-750 nm, thường quy cho phát xạ từ tạp Co^{2+}, bề mặt và sai hỏng mạng. Cường độ đỉnh này tăng rõ rệt khi thời gian phản ứng kéo dài. Do bán kính ion Co^{2+} (0,74 Å) nhỏ hơn Cd^{2+} (0,96 Å), sự thay thế Cd^{2+} bởi Co^{2+} tạo ứng suất nén trong mạng tinh thể, đồng thời làm tăng mật độ khuyết tật khi thời gian phản ứng dài. Các khuyết tật này đóng vai trò bẫy năng lượng, dẫn đến phát xạ sai hỏng mạnh hơn [13]. Đỉnh phát xạ vùng dài cũng có xu hướng dịch về phía năng lượng thấp khi nồng độ Co tăng, hiện tượng tương tự quan sát được trong hệ Cu-doped CdZnS [14].

Nghiên cứu cấu trúc: Cấu trúc của các QDs CdSSe và CdSSe:Co được xác định bằng máy XRD (D8) và biểu diễn trên Hình 3. Giản đồ XRD của các mẫu cho thấy các đỉnh nhiễu xạ tại $2\theta \approx 25{,}91°$, 43° và 50,8°, tương ứng với các mặt mạng (111), (220) và (311) của cấu trúc zinc-blende (ZB). Vị trí đỉnh (111) nằm giữa CdS (26,5°, JCPDS 10-0454) và CdSe (25,3°, JCPDS 19-0191), chứng tỏ sự hình thành hợp kim ba thành phần CdSSe. Khi pha tạp Co, các đỉnh nhiễu xạ dịch nhẹ về phía góc nhỏ do ion Co^{2+} (0,74 Å) thay thế Cd^{2+} (0,96 Å).



Hình 3: Giản đồ XRD của các QDs CdSSe và CdSSe pha tạp Co với nồng độ 8 % ở thời gian 30 phút

Hằng số mạng a được xác định theo công thức (1) [15] với giá trị 6,15 Å cho CdSSe và 5,95 Å cho CdSSe:Co:

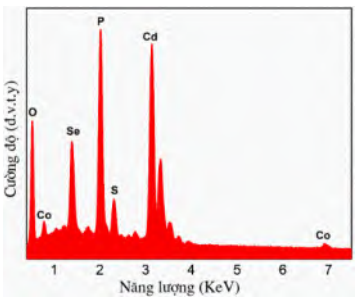
$$a = \frac{\lambda}{2\sin\theta}\sqrt{h^2+k^2+l^2}\,, \qquad (1)$$

trong đó: λ là bước sóng tia X (λ = 1,54 Å), θ là góc nhiễu xạ Bragg, và *h*, *k*, *l* là chỉ số Miller của mặt phẳng tinh thể.

Kích thước tinh thể trung bình, tính bằng phương trình Debye-Scherrer (2) [16], lần lượt là 1,95 nm và 2,07 nm.:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta\cos\theta} \qquad (2)$$

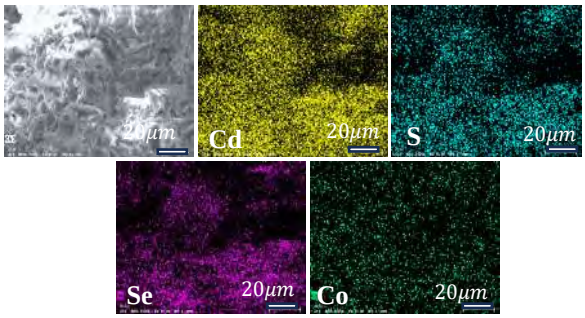
với k = 0,9, λ là bước sóng tia X, θ là góc Bragg (tính bằng radian) và β là chiều rộng ở một nửa cực đại của đỉnh tính bằng radian.



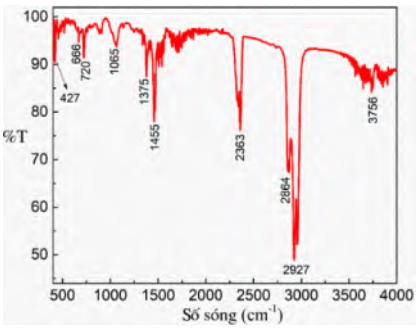
Hình 4: Phổ EDX của các QDs CdSSe pha tạp Co

Nghiên cứu thành phần: ***Kết quả EDX:*** Phổ EDX của mẫu CdSSe:Co 8 % (thời gian phản ứng 30 phút, Hình 4) xác nhận sự hiện diện của các nguyên tố Cd, S, Se và Co, chứng tỏ hợp kim CdSSe:Co đã được tổng hợp thành công. Ngoài ra, các đỉnh O và P cũng xuất hiện, cho thấy dung môi hữu cơ và ligan chưa được loại bỏ hoàn toàn. Thành phần nguyên tố tính theo % khối lượng lần lượt là Cd: 56,18 %, S: 12,75 %, Se: 24,19 % và Co: 6,88 %. So với nồng độ pha tạp lý thuyết (8 %), tỉ lệ Co thực tế nhỏ hơn, có thể do giới hạn chính xác của phép đo EDX cũng như hiệu suất pha tạp trong quá trình tổng hợp.

Kết quả EDX mapping: Phổ EDX mapping (Hình 5) cho thấy các nguyên tố Cd, S, Se được phân bố đồng đều trong mẫu, trong đó hàm lượng Se cao hơn S, phù hợp với hoạt tính hóa học của Se lớn hơn so với S mặc dù tỉ lệ lý thuyết [S]/[Se] là 0,5/0,5. Nguyên tố Co cũng được phát hiện, với phân bố đồng đều và nồng độ thực tế khoảng 6,88 %, tương ứng với giá trị xác định từ phổ EDX tổng thể. Kết quả này tiếp tục khẳng định sự tổng hợp thành công QDs CdSSe:Co.



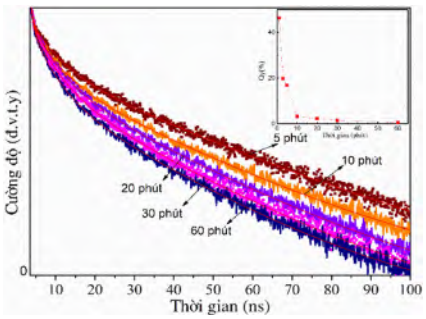
Hình 5: EDX mapping của QDs CdSSe pha tạp Co



Hình 6: Phổ FTIR của QDs CdSSe:Co đo ở nhiệt độ phòng

Kết quả FTIR: Phổ FTIR của QDs CdSSe:Co (Hình 6) trong vùng 400-4000 cm^{-1} cho thấy dải hấp thụ 1455-1750 cm^{-1}, đặc trưng cho dao động kéo giãn C-C, chứng tỏ còn tồn dư ligand hữu cơ trên bề mặt. Dao động kéo giãn Cd-S xuất hiện tại 666-720 cm^{-1}, liên quan đến tương tác yếu của ion Cd^{2+} [17]. Đặc biệt, đỉnh hấp thụ tại 427 cm^{-1} được gán cho dao động kéo giãn Co-S, xác nhận sự hình thành pha CdCoSSe và chứng minh nguyên tử Co đã thay thế vào mạng CdSSe chứ không chỉ hấp phụ trên bề mặt [18, 19]. Các đỉnh còn lại được cho là đặc trưng của vật liệu.

Thời gian sống: Hình 7 và Bảng 2 cho thấy thời gian sống huỳnh quang trung bình của QDs CdSSe:Co giảm từ 26 ns xuống 8,38 ns, đồng thời hiệu suất lượng tử giảm mạnh từ 46,29 % xuống 0,53 % khi thời gian phản ứng tăng từ 1 đến 60 phút. Sự suy giảm này được quy cho (i) sự gia tăng khuyết tật mạng khi kéo dài thời gian phản ứng; (ii) sự xuất hiện các mức năng lượng trung gian trong vùng cấm do ion Co^{2+} pha tạp, đóng vai trò như tâm tái tổ hợp không bức xạ; (iii) hiệu ứng giam giữ lượng tử suy giảm cùng hiện tượng kết tụ hạt ở kích thước lớn. Kết quả này phù hợp với các nghiên cứu trước đây về chấm lượng tử bán dẫn [20, 21].



Hình 7. Các đường cong huỳnh quang tắt dần và hiệu suất lượng tử của CdSSe:Co ở các thời gian chế tạo khác nhau

Bảng 2. Thời gian sống và hiệu suất lượng tử của các QDs CdSSe:Co

Mẫu	⟨τ⟩ (ns)	QY (%)
CdSSe:Co 1’	26,06	46,29
CdSSe:Co 3’	21,2	19,75
CdSSe:Co 5’	14,27	16,86
CdSSe:Co 10’	11,23	3,21
CdSSe:Co 20’	11,03	2,24
CdSSe:Co 30’	10,23	1,55
CdSSe:Co 60’	8,38	0,53

KẾT LUẬN

Trong nghiên cứu này, QDs CdSSe:Co đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp hóa ướt, với thời gian phản ứng thay đổi từ 1-60 phút để khảo sát ảnh hưởng đến tính chất quang học. Kết quả cho thấy thời gian phản ứng là yếu tố quyết định đến kích thước hạt, mức độ pha tạp và đặc tính huỳnh quang. Khi thời gian phản ứng tăng, bước sóng phát xạ exciton dịch từ 408 nm sang 516 nm, đồng thời phát xạ vùng năng lượng thấp được tăng cường. Ngược lại, thời gian sống huỳnh quang giảm từ 26 ns xuống 8,38 ns và hiệu suất lượng tử giảm từ 46,29 % xuống 0,53 %. Sự suy giảm này được quy cho mật độ khuyết tật gia tăng, sự xuất hiện các mức năng lượng trung gian do ion Co^{2+} pha tạp, cũng như sự suy giảm hiệu ứng giam hãm lượng tử khi kích thước hạt tăng.

Lời cảm ơn: Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển khoa học và công nghệ Quốc gia (NAFOSTED) trong đề tài mã số 103.02-2021.147.

Tài liệu tham khảo

1. L.A. Swafford, S.J. Rosenthal, Molecular Nanoelectronics, Am. Sci. Publ., Stevenson Ranch, CA (2003).
2. W.U. Huynh, J.J. Dittmer, A.P. Alivisatos, Science, 295, 5564, 2425-2427 (2002).
3. M.M. Erwin, A.V. Kadavanich, J. McBride, T. Kippeny, S. Pennycook, S.J. Rosenthal, Eur. Phys. J. D, 16, 1, 275-277 (2001).
4. M.J. Bowers, J.R. McBride, S.J. Rosenthal, J. Am. Chem. Soc., 127, 44, 15378-15379 (2005).
5. L.G. Wang, S.J. Pennycook, S.T. Pantelides, Phys. Rev. Lett., 89, 7, 075506 (2002).
6. A. Henglein, Pure Appl. Chem., 56, 9, 1215-1224 (1984).
7. D.L. Klein, R. Roth, A.K.L. Lim, A.P. Alivisatos, P. L. McEuen, Nature, 389, 6652, 699-701 (1997).
8. P. Elavarthi, A.A. Kumar, G. Murali, D.A. Reddy, K. R. Gunasekhar, J. Alloys Compd., 656, 510-517 (2016).
9. K.C. Cuong, et al., TNU J. Sci. Technol., 228, 2, 119-127.
10. N.X. Ca, et al., TNU J. Sci. Technol., 227, 16, 76-84 (2022).
11. N.X. Ca, et al., RSC Adv., 13, 36455-36466 (2023).
12. T.K. Das, P. Ilaiyaraja, C. Sudakar, Sci. Rep., 8, 9709 (2018).
13. P.N. Thang, et al., Conf. Rep. CASEAN-4, Bangkok, Thailand (2016).
14. W. Chen, L. Zhang, Y. Huang, H. Liu, Y. Li, S. Yang, J. Lumin., 136, 394-399 (2013).
15. H.T. Van, et al., Opt. Mater., 97, 109392 (2019).
16. L. Arda, J. Magn. Magn. Mater., 475, 493-501 (2019).
17. N.H. Patel, M.P. Deshpande, S.H. Chaki, J. Mater. Sci., 29, 11394-11403 (2018).
18. S. Kumar, J. K. Sharma, Mater. Sci. Pol., 34, 2, 368-373 (2016).
19. K.K. Sharma, IOSR J. Eng., 8, 28-31 (2018).
20. W. Chen, et al., J. Lumin., 136, 394-399 (2013).
21. H. Qian, C. Dong, J. Weng, J. Ren, J. Mater. Chem., 16, 40, 3836-3841 (2006).

NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT QUANG PHỔ CỦA NANO TINH THỂ $NaGdF_4:Sm^{3+}$

Nguyễn Đăng Tâm[1], Nguyễn Việt Hà[2], Nguyễn Xuân Ca[2], Phan Văn Độ[3,*]

[1]Trường Đại học Thủy lợi, Phân hiệu Thành Phố Hồ Chí Minh
[2]Trường Đại học Khoa học, Đại học Thái Nguyên
[3]Trường Đại học Thủy lợi

*Email: phanvando@tlu.edu.vn

Tóm tắt:

Nano tinh thể $NaGdF_4$ pha tạp các ion Sm^{3+} được tổng hợp bằng phương pháp hóa ướt. Cấu trúc và hình thái của vật liệu lần lượt được khảo sát thông qua các phép đo nhiễu xạ tia X và ảnh SEM. Các tính chất quang phổ của vật liệu được nghiên cứu thông qua các phổ kích thích và huỳnh quang. Các thông số phát xạ của các chuyển dời bắt nguồn từ mức kích thích Sm^{3+}:$^4G_{5/2}$ trong Sm^{3+}, bao gồm xác suất phát xạ, tỷ số phân nhánh, tiết diện phát xạ cưỡng bức, hệ số khuếch đại quang, và hệ số khuếch đại dải rộng, được tính toán thông qua lý thuyết Judd-Ofelt. Kết quả thu được thể hiện rằng nano tinh thể $NaGdF_4:Sm^{3+}$ có triển vọng cho ứng dụng laser.

Từ khóa: Đa tinh thể $NaGdF_4:Sm^{3+}$, lý thuyết Judd-Ofelt.

GIỚI THIỆU

Trong những năm gần đây, việc nghiên cứu và phát triển các vật liệu phát quang đa tinh thể trong thang nano hoặc micromét pha tạp đất hiếm, ví dụ như các oxit [1], phosphate [2] và fluoride [3], đã thu hút sự quan tâm đặc biệt từ các nhà khoa học do tiềm năng ứng dụng rộng rãi trong lĩnh vực quang học và quang điện tử. Trong số đó, đa tinh thể fluoride pha tạp đất hiếm, đặc biệt là $NaGdF_4$, nổi bật với một số ưu điểm như: năng lượng phonon thấp (~ 500 cm^{-1}), trường tinh thể yếu, độ bền hóa học cao, nhiệt độ kết tinh thấp [3-6]. Do các đặc điểm này, đa tinh thể $NaGdF_4$ pha tạp đất hiếm thường cho phát xạ với hiệu suất lượng tử cao. Điều này rất phù hợp với ứng dụng laser và chiếu sáng. Vì vậy, trong thời gian gần đây, đã có nhiều công bố về quang phổ của vật liệu này, ví dụ $NaGdF_4:Dy^{3+}$ [3], $NaGdF_4:Ce^{3+},Tb^{3+}$ [4], $NaGdF_4:Dy^{3+},Eu^{3+}$ [5] và $NaGdF_4:Dy^{3+},Tb^{3+}$ [6].

Trong số các ion RE^{3+}, Sm^{3+} là ion đất hiếm được sử dụng rộng rãi cho các ứng dụng quang phổ. Nhu cầu sử dụng Sm^{3+} ngày càng gia tăng trong nhiều lĩnh vực, bao gồm thiết bị huỳnh quang, lưu trữ quang học mật độ cao, truyền thông dưới nước, màn hình hiển thị màu và laser trạng thái rắn phát xạ trong vùng khả kiến [7, 8]. Mức năng lượng $^4G_{5/2}$ của ion Sm^{3+} có hiệu suất lượng tử tương đối cao, đồng thời quá trình phát xạ diễn ra thông qua nhiều kênh kích thích và dập tắt khác nhau, góp phần tạo nên các đặc tính huỳnh quang đa dạng và thú vị. Các kết quả nghiên cứu thu được cho thấy Sm^{3+} có khả năng phát xạ hiệu quả khi được pha tạp trong các nền với năng lượng phonon thấp [7, 8].

Trong bài báo này, chúng tôi nghiên cứu cấu trúc và tính chất quang phổ của đa tinh thể $NaGdF_4:Sm^{3+}$. Lý thuyết Judd-Ofelt được sử dụng để tính toán các thông số phát xạ của vật liệu. Dựa vào kết quả tính toán, triển vọng ứng dụng của vật liệu cho phát xạ laser được đề xuất.

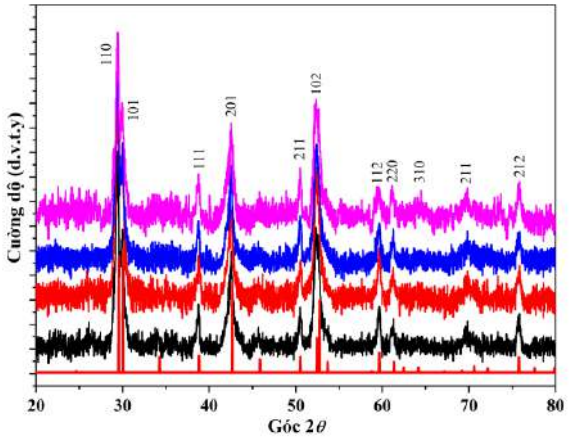
THỰC NGHIỆM

Đa tinh thể (kích thước nano) $NaGd_{1-x}F_4:xSm^{3+}$ (x = 0, 0,2, 1,0 và 2,0 %) được chế tạo theo phương pháp hóa ướt từ các tiền chất bao gồm các dung dịch NaF, $Gd(NO_3)_3$ và $Sm(NO_3)_3$. Quy trình tổng hợp đã được mô tả chi tiết trong tài liệu tham khảo [3]. Phép đo nhiễu xạ tia X (XRD) và ảnh TEM được thực hiện lần lượt trên các hệ SIMEMS D5005, Bruker và JEM 2100. Phép đo hấp thụ được thực hiện trên hệ Jascco V770. Trong phép đo này, bột $NaGd_{1-x}F_4:xSm^{3+}$ được nén thành các viên hình trụ với đường kính khoảng 5 mm, bề dày 1 mm. Các phép đo huỳnh quang, kích thích và huỳnh quang suy giảm theo thời gian được thực hiện trên hệ FL3-22 (Horiba Jobin-Yvon), sử dụng đèn 450 W. Tất cả các phép đo được thực hiện tại nhiệt độ phòng.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

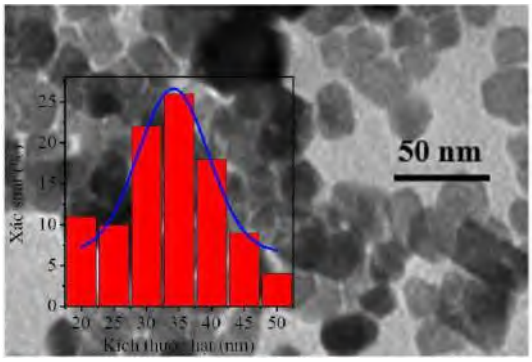
Cấu trúc và hình thái vật liệu. Hình 1 trình bày giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu đã chế tạo và của thẻ chuẩn PDF#027-0699 của tinh thể $NaGdF_4$. Giản đồ XRD bao gồm các vạch nhiễu xạ hẹp, trùng

với các vạch đặc trưng của tinh thể chuẩn $NaGdF_4$, không xuất hiện các vạch ứng với tạp chất. Như vậy, vật liệu chế tạo kết tinh đơn pha trong hệ thống hexagonal (β-$NaGdF_4$) giống như tinh thể chuẩn.



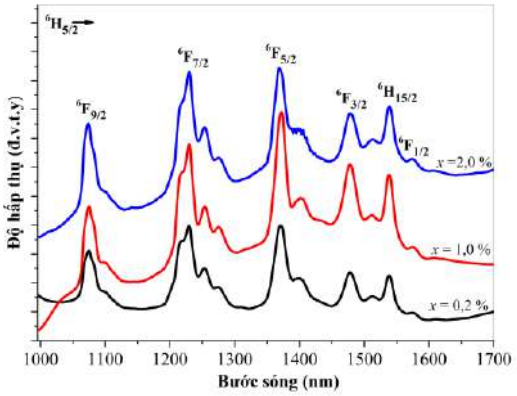
Hình 1. Giản đồ nhiễu xạ tia X của đa tinh thể $NaGd_{1-x}F_4$:xSm^{3+}

Để xác định hình thái vật liệu, chúng tôi tiến hành đo ảnh TEM của các mẫu. Do tất cả các mẫu được tổng hợp với các điều kiện giống nhau, do đó chúng tôi chỉ tiến hành chụp TEM cho mẫu 0,2 %, kết quả được trình bày trên Hình 2. Vật liệu đã chế tạo bao gồm các hạt không đồng nhất, có hình dạng gần như khối lập phương. Sử dụng phần mềm Image-J để xác định phân bố kích thước hạt và tìm được kích thước trung bình của hạt khoảng 20-50 nm.



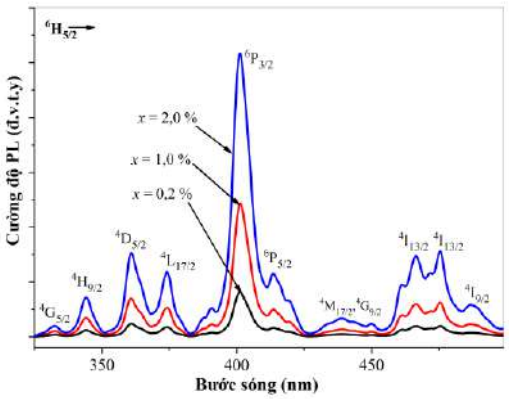
Hình 2. Ảnh TEM của mẫu $NaGd_{0.99}F_4$:$0.01Sm^{3+}$

Phổ hấp thụ. Thông thường, phổ hấp thụ của Sm^{3+} phân bố trong cả ba vùng: nUV, VIS và NIR (khoảng 350-1700 nm) [7, 8]. Tuy nhiên, với nano tinh thể $NaGdF_4$:Sm^{3+}, các dải hấp thụ từ nUV đến VIS xuất hiện với cường độ yếu, do đó chúng tôi chỉ trình bày phổ hấp thụ của các mẫu trong vùng hồng ngoại gần (900-1700 nm) như trên Hình 3. Các phổ này bao gồm 6 chuyển dời đặc trưng của Sm^{3+} với các đỉnh tại 1073, 1230, 1370, 1479, 1539 và 1576 nm. Các dải này lần lượt được tạo ra bởi các chuyển dời từ mức cơ bản $^6H_{5/2}$ lên các mức kích thích $^6F_{9/2}$, $^6F_{7/2}$, $^6F_{5/2}$, $^6F_{3/2}$, $^6H_{15/2}$, và $^6F_{1/2}$ [7].



Hình 3. Phổ hấp thụ trong vùng hồng ngoại gần của các mẫu $NaGd_{1-x}F_4$:xSm^{3+}

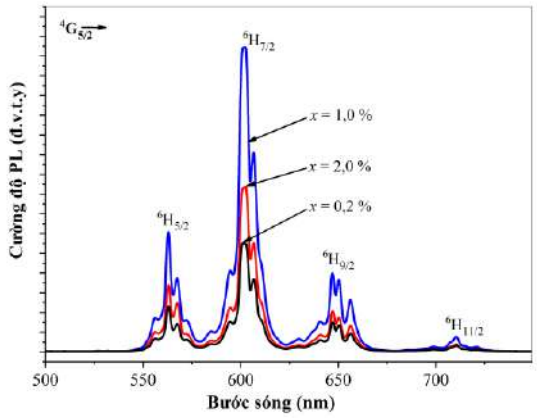
Phổ kích thích. Phổ kích thích huỳnh quang (PLE) của các mẫu được ghi tại bước sóng phát xạ 601 nm (cường độ phát xạ cực đại) và trong khoảng từ 325-500 nm. Các phổ PLE bao gồm các chuyển dời với cường độ khá mạnh, được tạo ra bởi chuyển dời trong cấu hình $4f^9$ của ion Sm^{3+}. Nguồn gốc của các dải này được gán theo tài liệu [7] và được chỉ ra trên Hình 4. Có thể thấy rằng huỳnh quang của $NaGd_{1-x}F_4$:xSm^{3+} được dễ dàng kích thích bởi bức xạ có bước sóng trong khoảng 350-500 nm. Đây là vùng hoạt động của các LED xanh dương, tím và UV. Điều này chỉ ra sự thuận tiện trong việc nghiên cứu và ứng dụng vật liệu huỳnh quang chứa Sm^{3+}. Trong tất cả các phổ PLE, dải kích thích mạnh nhất có đỉnh tại 400 nm, do đó bước sóng này sẽ được sử dụng để kích thích huỳnh quang cho vật liệu.



Hình 4. Phổ kích thích của các mẫu nano tinh thể $NaGd_{1-x}F_4$:xSm^{3+}

Phổ phát xạ. Phổ huỳnh quang (PL) của nano tinh thể $NaGd_{1-x}F_4$:xSm^{3+} được quan sát trong vùng 500-700 nm, dưới điều kiện kích thích bởi bước sóng 400 nm, và được trình bày trong Hình 5. Phổ PL bao gồm 4 dải phát xạ, có đỉnh tại 562 nm, 601 nm, 647 nm và 710 nm. Các dải phát xạ này lần lượt được tạo ra bởi các chuyển dời điện tử từ mức kích

thích $^4G_{5/2}$ về các mức $^6H_{5/2}$, $^6H_{7/2}$, $^6H_{9/2}$ và $^6H_{11/2}$. Trong số đó, dải phát xạ tại 601 nm có cường độ mạnh nhất, các dải tại 562 nm và 647 nm có cường độ trung bình, trong khi dải tại 710 nm rất yếu so với các dải khác. Có thể thấy rằng, khi nồng độ Sm^{3+} tăng thì cường độ PL tăng và đạt cực đại tại nồng độ xác định nào đó (có thể 1,0 % như trong Hình 5), sau đó tiếp tục tăng nồng độ tạp thì cường độ PL giảm. Hiện tượng suy giảm cường độ PL tại nồng độ Sm^{3+} có thể liên quan đến truyền năng lượng giữa các ion Sm^{3+}.



Hình 5. Phổ phát xạ của các mẫu nano tinh thể $NaGd_{1-x}F_4$:xSm^{3+}

Như đã đề cập trong phần giới thiệu, vật liệu vô cơ pha tạp Sm^{3+} có thể được ứng dụng cho thiết bị laser và khuếch đại quang. Trong lĩnh vực này, một chuyển dời có thể được sử dụng để phát xạ laser nếu tỉ số phân nhánh thực nghiệm (β_{exp}, %) của dải đó lớn hơn 50 %. Đại lượng này được xác định bằng tỉ số giữa cường độ tích phân của dải phát xạ với tổng cường độ tích phân của tất cả các dải phát xạ. Với $NaGd_{1-x}F_4$:xSm^{3+}, dải phát xạ $^4G_{5/2}\rightarrow{}^6H_{7/2}$ có cường độ mạnh nhất, tỉ số phân nhánh của dải này được xác định lần lượt là 58,5 %, 59,2 % và 58,1 % tương ứng với x = 0,2, 1,0 và 2,0 %. Như vậy, dải phát xạ này có triển vọng ứng dụng cho laser. Để có 366ong cơ sở cho định hướng ứng dụng, trong phần tiếp theo, chúng tôi sẽ sử dụng lý thuyết Judd-Ofel (JO) để tính các thông số phát xạ cho dải phát xạ $^4G_{5/2}\rightarrow{}^6H_{7/2}$.

Phân tích Judd-Ofelt. Lý thuyết JO được xem như một công cụ hữu hiệu trong việc phân tích các tính chất phát xạ của một chuyển dời quang học trong các ion RE^{3+}. Chìa khóa của lý thuyết này là các thông số cường độ Ω_λ (λ = 2,4,6). Với Sm^{3+}, các thông số Ω_λ được tính từ phổ hấp thụ.

Theo lý thuyết JO, lực dao động tử f_{cal} của một dải hấp thụ được tính theo công thức [3]:

$$f_{cal} = \frac{8\pi^2 mc\nu}{3h(2J+1)} \times \frac{\left(n^2+2\right)^2}{9n} \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_\lambda \left\| U^{(\lambda)} \right\|^2 \quad (1)$$

Từ phổ hấp thụ, lực dao động tử của dải có thể tính bởi biểu thức [3, 7]:

$$f_{exp} = \frac{4.318\times10^{-9}}{Cd} \int A(\nu) d\nu \quad (2)$$

Với phổ có n dải hấp thụ, chúng ta tìm được n giá trị của f_{exp}. Giải hệ phương trình $f_{cal} = f_{exp}$ theo phương pháp bình phương tối thiểu, giá trị Ω_λ sẽ được xác định. Sử dụng 6 dải hấp thụ trong Hình 3, các thông số $\Omega_{2,4,6}$ của $NaGd_{1-x}F_4$:xSm^{3+} đã được tính toán và được liệt kê trong Bảng 1.

Bảng 1. Các thông số $\Omega_{2,4,6}$ (10^{-20} cm^2) của nano tinh thể $NaGd_{1-x}F_4$:xSm^{3+}

x (% at)	Ω_2	Ω_4	Ω_6
0,2	0,82	2,97	3,32
1,0	0,88	2,89	3,22
2,0	0,95	2,81	3,15

Sử dụng các thông số cường độ, chúng tôi tính được thông số phát xạ (độ rộng hiệu dụng của dải, $\Delta\lambda$ (nm), tiết diện phát xạ cưỡng bức, σ (10^{-20} cm^2), hệ số khuếch đại quang, $\sigma\times\tau_{cal}$ (10^{-28} cm^3), và hệ số khuếch đại dải rộng, $\sigma\times\Delta\lambda$ (10^{-25} cm^3)) của chuyển dời $^4G_{5/2}\rightarrow{}^6H_{7/2}$. Các công thức tính toán được trình bày chi tiết trong các nghiên cứu gần đây của chúng tôi [3]. Kết quả tính toán được trình bày trong Bảng 2.

Bảng 2. Thông số phát xạ của chuyển dời $^4G_{5/2}\rightarrow{}^6H_{7/2}$ trong $NaGd_{1-x}F_4$:xSm^{3+}.

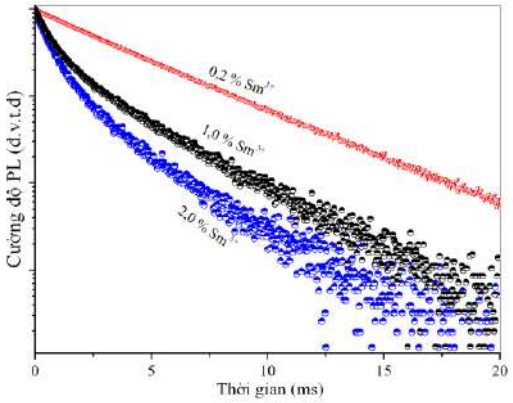
$^4G_{5/2}\rightarrow{}^6H_{7/2}$	x = 0.2 %	x = 1.0%	x = 2.0%
β_{exp}	58,52	59,24	58,12
$\Delta\lambda_{eff}$	11,91	11,73	11,89
$\sigma_{\lambda p}$	7,27	7,54	7,36
$\sigma_{\lambda p}\times\Delta\lambda_{eff}$	86,58	88,45	87,51
$\sigma_{\lambda p}\times\tau_R$	30,39	31,74	31,35

Độ lớn của các thông số phát của chuyển dời $^4G_{5/2}\rightarrow{}^6H_{7/2}$ trong $NaGd_{1-x}F_4$:xSm^{3+} tương đương với kết quả thu được trong một số tinh thể như KYF_4:Sm^{3+} [7], $KGdF_4$:Sm^{3+} [8], K_2YF_5:Sm^{3+} [9] và K_2GdF_5:Sm^{3+} [10] Ngoài ra, thông số phát xạ của mẫu $NaGdF_4$ pha tạp 1,0 %Sm^{3+} đạt giá trị lớn nhất.

Một trong những thuận tiện khác của lý thuyết JO là thời gian sống của một mức bất kỳ có thể được tính

toán một cách đơn giản theo các công thức đã được trình bày chi tiết trong tài liệu [3, 4]. Dựa vào các thông số cường độ Ω_λ, thời gian sống của mức kích thích $^4G_{5/2}$ đã được tính toán cho các mẫu $NaGd_{1-x}F_4:xSm^{3+}$. Giá trị của τ_{cal} được tìm thấy lần lượt là 4,18 ms, 4,21 ms và 4,26 ms cho các nồng độ 0,2, 1,0 và 2,0 %Sm^{3+}.

Để đánh giá độ tin cậy của các tính toán trên, chúng tôi tiến hành đo huỳnh quang suy giảm của mức Sm^{3+}:$^4G_{5/2}$. Trong phép đo này, tín hiệu huỳnh quang được giữ cố định tại bước sóng 601 nm dưới điều kiện kích thích bởi xung 400 nm. Kết quả đo được trình bày trong Hình 6.



Hình 6. Huỳnh quang suy giảm theo thời gian của chuyển dời $^4G_{5/2}\rightarrow{}^6H_{7/2}$

Tại nồng độ 0,2 %Sm^{3+}, sự suy giảm huỳnh quang tuân theo hàm exponent đơn, tuy nhiên với các nồng độ cao hơn, các đường cong này không có dạng hàm mũ đơn. Hiện tượng thay đổi hình dạng đường này tại nồng độ cao có thể liên quan đến quá trình truyền năng lượng giữa các ion Sm^{3+}. Thời gian sống thực nghiệm (τ_{exp}) của mức $^4G_{5/2}$ mẫu được xác định bằng 3,75, 2,72 và 1,78 ms cho các nồng độ 0,2, 1,0 và 2,0 %Sm^{3+}. Kết quả chỉ ra rằng thời gian sống thực nghiệm nhỏ hơn thời gian sống tính toán. Điều này xuất phát từ việc lý thuyết JO cho rằng tất cả chuyển dời từ mức kích thích là chuyển dời phát xạ, thực tế sự phục hồi từ mức kích thích bao gồm cả chuyển dời phát xạ và không phát xạ. Hiệu suất lượng tử (η, %) của mức $^4G_{5/2}$ được tính theo công thức: $\eta = \tau_{ecp}/\tau_{cal}$. Từ các kết quả tính toán và thực nghiệm của thời gian sống, hiệu suất lượng tử của mức $^4G_{5/2}$ được xác định bằng 89,71, 64,61 và 41,78 cho các nồng độ 0,2, 1,0 và 2,0 %Sm^{3+}. Với sự gia tăng của nồng độ ion Sm^{3+}, xác suất truyền năng lượng tăng, dẫn đến sự suy giảm thời gian sống và hiệu suất lượng tử của mức kích thích $^4G_{5/2}$. Quá trình truyền năng lượng cũng dẫn đến sự dập tắt huỳnh quang tại các nồng độ tạp cao như được chỉ ra trong phổ huỳnh quang (Hình 5).

KẾT LUẬN

Sử dụng phương pháp hóa ướt, nano tinh thể $NaGd_{1-x}F_4:xSm^{3+}$ đã được tổng hợp thành công. Các tinh thể kết tinh trong pha với kích thước hạt vào cỡ 20-50 nm. Phổ phát xạ thể hiện một dải mạnh tại 600 nm. Với sự gia tăng của nồng độ Sm^{3+}, thời gian sống và hiệu suất lượng tử của mức $^4G_{5/2}$ giảm do sự tăng cường của quá trình truyền năng lượng. Các thông số phát xạ của dải này được tính toán theo lý thuyết Judd-Ofelt. Giá trị lớn của các thông số này chỉ ra triển vọng ứng dụng của vật liệu trong phát xạ laser.

Lời cảm ơn: Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển khoa học và công nghệ Quốc gia (NAFOSTED) trong đề tài mã số 103.03-2021.75.

Tài liệu tham khảo

1. W. Wu, Y. Qin, Y. Fang, M. Zhang, Nanoscale, 10, 5642-5649 (2018).
2. X. Zou, et al., Dalton Trans., 46, 2948-2956 (2017).
3. V.X. Quang, et al., Phys. Chem. Chem. Phys., 26, 20046 (2024).
4. C. Mi, H. Gao, L. Feng, S. Xu, Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp., 395, 152-156 (2012).
5. D. Li, et al., Chem. Eng. J., 309, 230-239 (2017).
6. Y. Liu, G. Liu, J. Wang, X. Dong, W. Yu, Mater. Res. Bull., 84, 232-239 (2016).
7. P.V. Do, L.D. Thanh, N.V. Nghia, T.T.C. Thuy, N. X. Ca, Phys. Chem. Chem. Phys., 22, 27590 (2020).
8. P.V. Do, et al., Opt. Mater., 92, 174-180 (2019).
9. N.M. Khaidukov, et al., J. Lumin., 237, 118201 (2021).
10. P.V. Do, et al., J. Lumin., 179, 93-99 (2016).

TỔNG HỢP VẬT LIỆU COMPOSITE GO/ZnO ỨNG DỤNG TRONG PHÂN HỦY CHẤT MÀU HỮU CƠ

Sái Công Hồng[1,*], Đào Khánh Ly[2], Lê Ngọc Trang[2]

[1]Khoa Quản trị Chất lượng, Trường Đại học Giáo dục, Số 182 Lương Thế Vinh, Thanh Xuân, Hà Nội
[2]Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội, Số 334 Nguyễn Trãi, Thanh Xuân, Hà Nội

*Email: conghong75@gmail.com

Tóm tắt:

Trong nghiên cứu này, chúng tôi trình bày một phương pháp đơn giản để chế tạo vật liệu composite cấu trúc nano x%GO/ZnO (x: 0; 3; 5; 10; 15 theo khối lượng), định hướng ứng dụng trong phân hủy thuốc nhuộm hữu cơ. Cấu trúc, hình thái học của vật liệu nanocomposite x%GO/ZnO được khảo sát bằng các phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD), kính hiển vi điện tử quét (SEM). Kết quả thu được từ ảnh hiển vi điện tử cho thấy hạt nano ZnO có dạng lập phương kích thước khoảng 80-100 nm được phân bố đều trên các tấm GO. Hoạt tính quang xúc tác của mẫu chế tạo được đánh giá thông qua quá trình phân hủy methylene blue (MB). Hiệu suất quang xúc tác tốt nhất ở mẫu 10%GO/ZnO lên tới 81,6 % sau 90 phút chiếu sáng. Cơ chế phân hủy MB dựa trên việc cải thiện hiệu quả tách và vận chuyển cặp điện tử - lỗ trống (e^-/h^+) cùng khả năng tạo gốc oxy hóa mạnh đã được chỉ ra.

Từ khóa: GO/ZnO, composite, quang xúc tác, methylene blue, điện tử - lỗ trống.

GIỚI THIỆU

Hiện nay, ô nhiễm môi trường nước ngày càng trở lên nghiêm trọng do các chất ô nhiễm chưa được xử lý triệt để trước khi thải ra môi trường, đặc biệt ở các quốc gia đang phát triển [1]. Trong đó, ô nhiễm thuốc nhuộm hữu cơ càng phức tạp hơn do cấu trúc hóa học bền vững, khiến các hợp chất này gần như không thể bị phân hủy trong điều kiện tự nhiên cũng như bằng các biện pháp xử lý thông thường [2]. Chúng tồn tại trong môi trường nước không chỉ gây biến đổi đặc tính lý - hóa mà còn kéo theo nhiều hệ lụy sinh thái, bao gồm suy giảm đa dạng sinh học và nguy cơ tích lũy chất độc trong chuỗi thức ăn. Nghiêm trọng hơn, một số thuốc nhuộm hữu cơ còn được xác định là có khả năng gây độc mãn tính và là tác nhân gây ung thư ở người [3]. Hiện nay, hầu hết các công nghệ xử lý nước thải truyền thống vẫn chưa loại bỏ hiệu quả được những hợp chất này [4].

Gần đây, quang xúc tác nổi lên như một phương pháp đầy hứa hẹn để phân hủy thuốc nhuộm hữu cơ. Một số vật liệu đã được ứng dụng nhằm tăng cường quá trình này như Cu_2O, TiO_2, ZnO [5-7],… Trong đó, ZnO, một chất bán dẫn loại n với độ rộng vùng cấm khoảng 3,2 eV được nhiều nhà khoa học quan tâm nghiên cứu nhờ tính ổn định hóa học, không độc hại và giá thành phải chăng [4, 8]. Tuy nhiên, ứng dụng thực tế của ZnO tinh khiết bị hạn chế bởi tốc độ tái hợp điện tử - lỗ trống (e^-/h^+) nhanh và khả năng hấp thụ ánh sáng khả kiến kém, dẫn đến hiệu suất quang xúc tác dưới ánh sáng mặt trời thấp [4, 9].

Để khắc phục những hạn chế này, các nhà khoa học đã phát triển nhiều hệ tổ hợp vật liệu composite như GO/ZnO, Ag/ZnO, Cu_2O/CuO [8,10-11],... Trong đó GO/ZnO được đánh giá là vật liệu đầy hứa hẹn trong xử lý thuốc nhuộm hữu cơ. Cấu trúc composite GO/ZnO tận dụng được những ưu điểm của cả hai vật liệu đơn lẻ. Graphene oxide (GO), một vật liệu hai chiều gốc cacbon, sở hữu độ dẫn điện đặc biệt, diện tích bề mặt lớn và các nhóm chức năng chứa oxy dồi dào. Điều này góp phần thúc đẩy quá trình phân tách điện tử và tăng cường khả năng hấp thụ ánh sáng khả kiến. Nhờ vậy, hiệu suất quang xúc tác tổng thể của vật liệu composite GO/ZnO được cải thiện rõ rệt [4, 12].

Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã chế tạo thành công vật liệu nanocomposite x%GO/ZnO bằng phương pháp hóa ướt và khảo sát khả năng phân hủy MB dưới tác động của ánh sáng khả kiến. Đặc trưng cấu trúc và hiệu suất quang xúc tác của vật liệu cũng được đánh giá một cách hệ thống.

THỰC NGHIỆM

Trong nghiên cứu này, các hóa chất được sử dụng đều là hóa chất phân tích bao gồm: Kẽm axetat ($ZnC_4H_6O_4.2H_2O$), natri hydroxit (NaOH), ethanol (C_2H_5OH), axit sunfuric (H_2SO_4), axit clohydric (HCl), bột than chì, kali permanganat ($KMnO_4$), natri nitrat ($NaNO_3$), hydro peroxit (H_2O_2), MB.

GO được tổng hợp từ bột graphite mịn thông qua quy trình Hummer [6]. Quy trình chế tạo được mô tả tóm tắt như sau: 1,0 g bột graphite và 0,5 g $NaNO_3$ được khuấy đều với 23 mL H_2SO_4 lạnh trong thời gian 60 phút tại 5 ℃. Tiếp theo, 3,0 g $KMnO_4$ được từ từ thêm vào dung dịch và tiếp tục được khuấy đều tại nhiệt độ phòng trong 120 phút. Sau đó, 23 mL nước cất được thêm vào và được đun nóng đến 90 ℃ được giữ ổn định trong 30 phút. Sau đó, lần lượt 120 mL nước cất và 10 mL H_2O_2 được thêm vào hỗn hợp, sau đó để lắng qua đêm. Cuối cùng, dung dịch được quay ly tâm nhiều lần bằng nước khử ion và dung dịch HCl 5 % cho đến khi pH đạt giá trị 5-6 và sấy khô để sử dụng cho các nghiên cứu tiếp theo.

Hạt nano ZnO được chế tạo theo quy trình sau: dung dịch NaOH 0,1 M được nhỏ từ từ vào 100 mL dung dịch kẽm axetat 0,5 M đang được khuấy với tốc độ 200 vòng/phút cho đến khi pH đạt giá trị trong khoảng 8-9. Sau đó, dung dịch được được quay ly tâm nhiều lần để loại bỏ các tạp chất còn dư sau phản ứng. Cuối cùng, phần kết tủa được sấy khô ở 80 °C trong thời gian 8 giờ để thu được bột nano ZnO.

Quy trình chế tạo GO/ZnO theo các bước sau: bột GO được thêm vào cốc thủy tinh chứa 40 mL EtOH, hỗn hợp được siêu âm trong 30 phút để đạt được độ phân tán tối ưu. Sau đó, một lượng ZnO đã chuẩn bị trước được thêm vào hỗn hợp và khuấy đều trong 8 giờ ở nhiệt độ phòng. Sản phẩm được ly tâm và sấy khô ở 60°C trong 24 giờ. Vật liệu x%GO/ZnO với nồng độ GO khác nhau (0, 3, 5, 10, 15 wt%) được điều chế và dán nhãn là x%GO/ZnO, trong đó x biểu thị phần trăm khối lượng của GO.

Cấu trúc vật liệu được khảo sát thông qua phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) trên thiết bị PANalytical Empyrean. Hình thái học và thành phần hóa học của các mẫu được xác định bằng kính hiển vi điện tử quét NOVA NANOSEM 450 (FEI) tích hợp đầu dò Apollo XL. Tính chất quang học được xác định bằng máy quang phổ UV-Vis (Jasco V750 và UH4150 Hitachi).

Quy trình đánh giá hiệu suất quang xúc tác của vật liệu được thực hiện như sau: 10 mg bột x%GO/ZnO được khuấy đều với 50 mL MB nồng độ 5 mM trong thời gian 30 phút trong bóng tối để cân bằng quá trình hấp phụ và giải hấp phụ. Sau đó, dung dịch được chiếu sáng bởi nguồn sáng UV trong suốt 90 phút. Sau mỗi 10 phút chiếu sáng, 2 mL dung dịch MB được lấy ra để đánh giá khả năng phân hủy MB thông qua phổ hấp thụ UV-Vis. Tỷ lệ loại bỏ MB (%) được xác định bằng công thức sau:

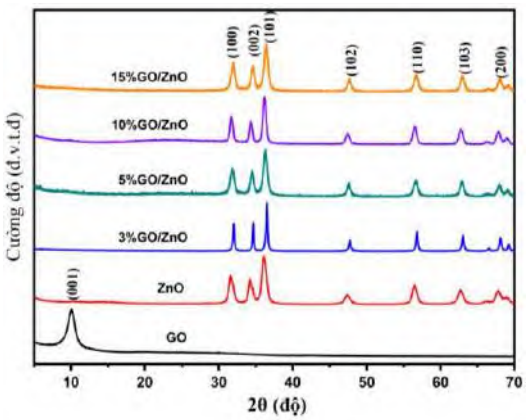
$$H\% = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 10 \quad (1)$$

$$\ln\frac{C_0}{C_t} = kt \quad (2)$$

trong đó: C_0 và C_t lần lượt là nồng độ ban đầu của dung dịch MB ở trạng thái cân bằng hấp phụ - giải hấp và nồng độ của dung dịch MB ở thời điểm t, k là hằng số tốc độ phản ứng.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

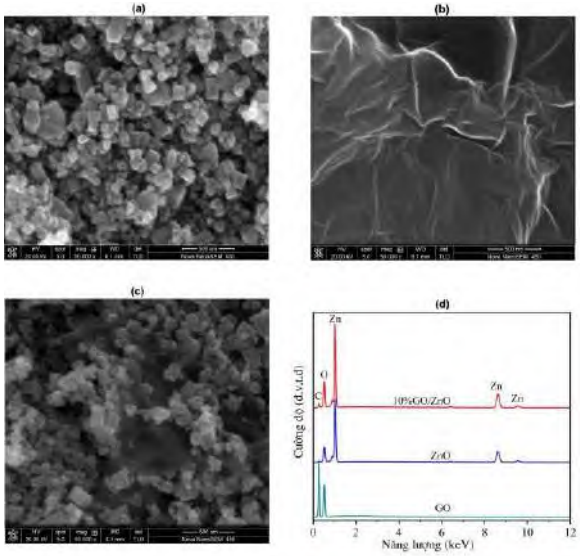
Hình 1 trình bày giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) của các mẫu GO, ZnO và x%GO/ZnO. Trên giản đồ nhiễu xạ của các mẫu chế tạo chỉ xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của GO và ZnO mà không quan sát được các pha lạ nào khác. Trong đó, giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu GO chỉ có thể quan sát được một đỉnh nhiễu xạ duy nhất tại vị trí 2θ là 10,1°, tương ứng với mặt phẳng (001) của GO. Cấu trúc lục giác wurtzite đặc trưng của ZnO đã được chỉ ra từ giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu ZnO và hệ mẫu x%GO/ZnO với các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng tại góc 2θ lần lượt là 31,8°, 34,4°, 36,3°, 47,5°, 56,6°, 62,9°, 66,4°, 68,0° và 69,1° tương ứng với các mặt phẳng (100), (002), (101), (102), (110), (103), (112), (200) và (201). Tuy nhiên, trên giản đồ nhiễu xạ tia X của hệ mẫu x%GO/ZnO không quan sát được đỉnh nhiễu xạ của GO, điều này có thể là do sự che chắn của các hạt ZnO và hàm lượng của GO là tương đối thấp.



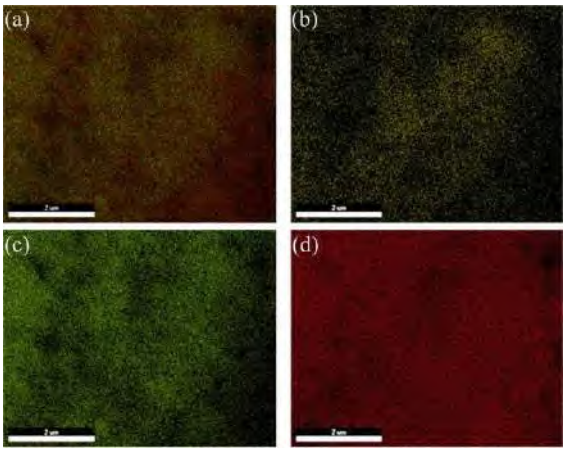
Hình 1: Giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu GO, ZnO và x%GO/ZnO

Hình thái học của mẫu GO, ZnO và x%GO/ZnO được chỉ ra trên Hình 2. Kết quả cho thấy hạt nano ZnO có dạng lập phương, kích thước khoảng 80-100 nm được phân bố đồng đều trên bề mặt GO. Ngoài ra, trên ảnh SEM có thể quan sát được các cấu trúc xếp lớp đặc trưng của vật liệu GO. Phổ EDS của mẫu GO, ZnO và 10%GO/ZnO được trình

bày trên Hình 2d. Trên phổ tán sắc năng lượng chỉ có thể quan sát được các đỉnh đặc trưng cho các nguyên tố C, O, Zn và không quan sát được các đỉnh lạ nào khác như K, Mn, Na, S, Cl,… điều này cho thấy các mẫu chế tạo được có độ tinh khiết cao, phù hợp cho các ứng dụng. Tỉ lệ nguyên tố Zn:O trong mẫu ZnO xấp xỉ 1:1 (52:47) phù hợp với kết quả được chỉ ra từ giản đồ nhiễu xạ tia X.



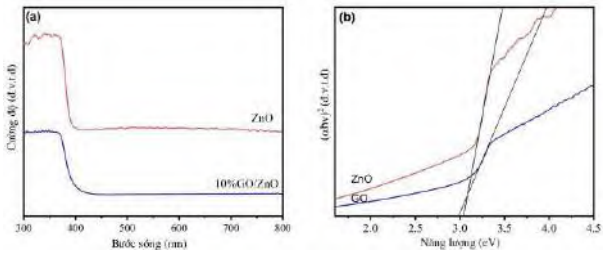
Hình 2: Ảnh SEM của mẫu ZnO (a), GO (b), 10%GO/ZnO (c) và phổ EDS của các mẫu (d)



Hình 3: Bản đồ phân bố nguyên tố hóa học của mẫu 10%GO/ZnO trong đó: (a) chồng chập của các nguyên tố Zn, O và C, (b) nguyên tố C, (c) nguyên tố Zn và (d) nguyên tố O

Bản đồ phân bố nguyên tố hóa học đã được chỉ ra trên Hình 3. Kết quả cho thấy sự phân bố đồng đều của các nguyên tố Zn và O trên nền nguyên tố C của GO. Điều này là rất cần thiết cho khả năng xúc tác của vật liệu.

Phổ phản xạ khuếch tán của mẫu ZnO và 10%GO/ZnO trong khoảng 200-800 nm được chỉ ra trên Hình 4a. Các kết quả cho thấy mẫu vật liệu ZnO và 10%GO/ZnO hấp thụ mạnh trong vùng tử ngoại - khả kiến với bờ hấp thụ trong khoảng 400 nm. Độ rộng vùng cấm quang của mẫu được xác định bằng cách ngoại suy phần tuyến tính của đồ thị sự phụ thuộc của $(\alpha h\eta)^2$ vào năng lượng. Kết quả cho thấy sự suy giảm nhẹ của năng lượng vùng cấm quang của mẫu 10%GO/ZnO (3.0 eV) so với mẫu ZnO tinh khiết (3,1 eV). Kết quả này phù hợp với các tài liệu đã được công bố trước đây [14]; sự suy giảm độ rộng vùng cấm có thể được lý giải bởi sự hình thành liên kết cacbon - kẽm oxit (ZnO-C) [15]. Sự suy giảm độ rộng vùng cấm quang cho thấy vật liệu x%GO/ZnO có thể hấp thụ ánh sáng hiệu quả hơn, đặc biệt trong vùng khả kiến, giúp nâng cao hiệu suất quang xúc tác dưới chiếu xạ ánh sáng khả kiến.



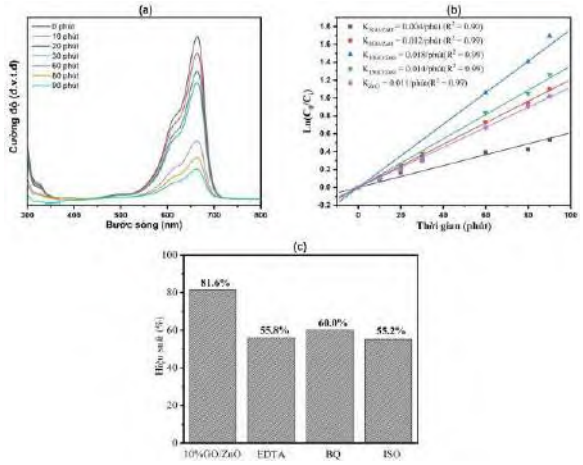
Hình 4: Phổ hấp thụ (a) và đồ thị sự phụ thuộc của $(\alpha h\eta)^2$ vào năng lượng của mẫu chế tạo (b)

Hoạt tính quang xúc tác của các mẫu được khảo sát thông qua khả năng phân hủy MB dưới chiếu xạ UV. Các kết quả cho thấy hầu hết các mẫu x%GO/ZnO có khả năng phân hủy MB hiệu quả hơn so với mẫu ZnO tinh khiết. Hiệu suất phân hủy MB tốt nhất lên tới 81,6 % được ghi nhận trong mẫu 10%GO/ZnO, khi hàm lượng GO tăng lên 15 % (khối lượng) thì hiệu suất phân hủy MB suy giảm khoảng 22 % so với mẫu 10%GO/ZnO điều này có thể do trong mẫu có quá nhiều GO dẫn đến sự che phủ bề mặt xúc tác hoặc gây cản trở quá trình hấp thụ ánh sáng UV của ZnO. Sự có mặt của GO trong cấu trúc x%GO/ZnO giúp tăng khả năng hấp thụ ánh sáng và cải thiện hiệu quả phân ly cặp điện tử - lỗ trống, từ đó nâng cao hoạt tính quang xúc tác. Cần chú ý rằng hiệu suất phân hủy MB chỉ khoảng 4,6 % khi không có mặt chất xúc tác.

Cơ chế phân hủy MB dưới sự chiếu xạ UV trong sự hiện diện của 10%GO/ZnO có thể được giải thích như sau: khi tiếp xúc với tia UV, điện tử ở dải hóa trị (VB) của ZnO bị kích thích chuyển lên dải dẫn (CB), để lại các lỗ trống trong VB. Các điện tử này chuyển sang bề mặt các tấm GO thông qua quá trình truyền điện tích, từ đó làm giảm quá trình tái kết hợp điện tử - lỗ trống. Các điện tử trên bề mặt

tấm GO sẽ tương tác với các phân tử oxy hấp phụ để tạo ra các gốc oxy hoạt tính (ROS). Đồng thời, các lỗ trống trong VB của ZnO sẽ oxy hóa H_2O để tạo ra thêm ROS, những chất oxy hóa mạnh này sẽ tham gia vào quá trình phân hủy MB.

Để xác định vai trò của các gốc tự do trong cơ chế quang xúc tác của vật liệu GO/ZnO, ba chất bắt gốc khác nhau gồm EDTA (bắt giữ lỗ trống h^+), BQ (benzoquinone - bắt giữ gốc superoxide $\bullet O_2^-$), và Iso (isopropanol - bắt giữ gốc hydroxyl •OH) đã được thêm vào dung dịch chứa methylene blue (MB) trong quá trình quang xúc tác. Kết quả thu được (Hình 5c) cho thấy tốc độ phân hủy MB giảm rõ rệt khi có mặt các chất bắt gốc, so với mẫu không sử dụng chất bắt gốc. Hiệu suất phân hủy MB lần lượt là 55,2 %, 60,0 % và 55,8 % khi sử dụng chất bắt gốc isopropanol, BQ và EDTA. Những kết quả này cho thấy tất các gốc tự do h^+, $\bullet O_2^-$, •OH đều tham gia vào quá trình phân hủy MB. Trong đó •OH và h^+ là tác nhân chính của quá trình quang xúc tác phân hủy MB.



Hình 5: (a) Phổ hấp thụ UV-Vis của MB theo thời gian chiếu sáng, (b) động học bậc một của quá trình loại bỏ MB và (c) ảnh hưởng của các chất bắt gốc tự do đối với quá trình phân hủy MB trên mẫu 10%GO/ZnO

KẾT LUẬN

Đã chế tạo thành công cấu trúc composite x%GO/ZnO bằng phương pháp hóa học và ứng dụng vào quá trình phân hủy MB. Hiệu suất phân hủy MB phụ thuộc vào tỷ lệ GO trong mẫu. Hiệu suất quang xúc tác lớn nhất lên tới 81,6 % sau 90 phút chiếu sáng thu được trên mẫu 10%GO/ZnO. Gốc hydroxyl •OH và h^+ là tác nhân chính của quá trình phân hủy MB.

Lời cảm ơn: Tác giả chân thành cảm ơn Khoa Vật lý, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên đã hỗ trợ các phép đo nhiễu xạ tia X, SEM, phổ hấp thụ UV-Vis.

Tài liệu tham khảo

1. M. Kaur, B. Pal, D. Kaur, Diam. Relat. Mater., 143, 110935 (2024).
2. L. Karimi, S. Zohoori, M.E. Yazdanshenas, J. Saudi Chem. Soc., 18, 5, 581-588 (2014).
3. T.A. Ria, et al., Results Surf. Interfaces, 20, 100572 (2025).
4. V.P. Vu, et al., Next Mater., 8, 100544 (2025).
5. T.K. Nguyen, et al., J. Photochem. Photobiol. A Chem., 452, 115540 (2024).
6. S.M. Tichapondwa, J. P. Newman, O. Kubheka, Phys. Chem. Earth, 118-119, 102900 (2020).
7. D. Atta, et al., Sci. Rep., 14, 26961 (2024).
8. P.P. Rathod, V.K. Bhosle, A.U. Ubale, Z.S. Khan, Compos. Commun., 57, 102457 (2025).
9. C.B. Ong, L.Y. Ng, A.W. Mohammad, Renew. Sustain. Energy Rev., 81, 536-551 (2018).
10. V.H. Huong, et al., ChemNanoMat, 9, 6, e202300080 (2023).
11. C.D. Sai, et al., Mater. Trans., 64, 9, 2134-2142 (2023).
12. S. Sahani, et al., Energy Convers. Manag., 252, 115133 (2022).
13. X. Wang, et al., Colloids Surf. B Biointerfaces, 162, 296 (2018).
14. R. Paul, et al., RSC Adv., 6, 61661-61672 (2016).
15. M.K.D. Ben, et al., Appl. Phys. A, 127, 1 (2021).

ẢNH HƯỞNG CỦA LỚP NHÂN QUANG ĐIỆN TỚI HOẠT ĐỘNG CỦA PIN MẶT TRỜI PEROVSKITE SỬ DỤNG LỚP CHUYỂN TIẾP LỖ TRỐNG PHTHALOCYANINE

Trần Ngọc Anh[1], Phạm Đức Duy[1], Bùi Hồng Vân[1], Lê Tuấn Tú[1], Nguyễn Trí Nghĩa[1], Đào Quang Duy[1,2,*]

[1]Khoa Vật Lý, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Thanh Xuân, Hà Nội
[2]Khoa Công nghệ và Kỹ thuật tiên tiến, Trường Đại học Việt Nhật, Hòa Lạc, Hà Nội

*Email: quangduy0312000@gmail.com

Tóm tắt:

Chúng tôi trình bày nghiên cứu ảnh hưởng của lớp nhân quang điện tới tính chất quang điện của pin mặt trời perovskite (PSC) sử dụng vật liệu bán dẫn hữu cơ octapentylphalocyanine ($C5PcH_2$) làm lớp chuyển tiếp lỗ trống (HTM) thông qua nghiên cứu thực nghiệm và mô phỏng. Với cùng chiều dày 0,42 µm của lớp nhân quang điện, hiệu suất chuyển đổi quang điện (PCE) của PSC sử dụng HTM $C5PcH_2$ chỉ đạt 11,3 %, thấp hơn giá trị mô phỏng, 19,1 %. Tuy nhiên, khi chiều dày lớp nhân quang điện giảm về 0,08 µm, PCE và đường đặc trưng dòng áp của PSC mô phỏng đã tiến gần tới giá trị của thực nghiệm. Sự khác biệt trong PCE và ảnh hưởng của chiều dày lớp nhân quang điện đã được giải thích thông qua cấu trúc của PSC, cũng như tốc độ phát sinh và tái hợp hạt tải tại lớp nhân quang điện.

Từ khóa: Phthalocyanine, pin mặt trời perovskite, vật liệu chuyển tiếp lỗ trống.

GIỚI THIỆU

Trong bối cảnh năng lượng hóa thạch ngày càng cạn kiệt, các nguồn năng lượng tái tạo như năng lượng mặt trời đang ngày càng được chú trọng. Trong đó, pin mặt trời perovskite (PSC) đã thu hút được nhiều sự chú ý nhờ các đặc tính nổi trội của vật liệu perovskite lai tạp hữu cơ - vô cơ halogen, $CH_3NH_3PbI_3$, như khả năng hấp thụ ánh sáng tốt, độ rộng vùng cấm phù hợp (~1,55 eV) và chiều dài khuếch tán hạt tải cao [1]. Hiệu suất của PSC không chỉ phụ thuộc vào chất lượng lớp nhân quang điện perovskite mà còn chịu ảnh hưởng mạnh mẽ bởi các đặc tính của các lớp vận chuyển, đặc biệt là lớp vận chuyển lỗ trống (HTM). Lưu ý rằng, lớp nhân quang điện perovskite không những hấp thụ ánh sáng để tạo ra các hạt tải, mà còn phân tách vận chuyển các cặp hạt tải về các mặt tiếp xúc. Các vật liệu HTM truyền thống như Spiro-OMeTAD dù có hiệu suất cao nhưng chi phí chế tạo cao và độ dẫn điện thấp [2]. Do đó, việc nghiên cứu và ứng dụng các vật liệu HTM mới là hết sức cần thiết.

Gần đây, các vật liệu bán dẫn hữu cơ mới thuộc nhóm phthalocyanine đã được xem như một ứng cử viên tiềm năng làm lớp HTM trong PSC [3]. Các bán dẫn hữu cơ phthalocyanine sở hữu nhiều đặc tính thích hợp chẳng hạn như, mức năng lượng tại quỹ đạo phân tử được điền đầy cao nhất (HOMO) phù hợp với lớp nhân quang điện perovskite, độ bền nhiệt hóa cao và khả năng hòa tan tốt khi gắn thêm các nhóm alkyl [3, 4]. Trong nghiên cứu này, chúng tôi tập trung chế tạo, khảo sát và mô phỏng ảnh hưởng của chiều dày lớp nhân quang điện lên hiệu suất hoạt động của PSC sử dụng HTM octapentylphalocyanine ($C5PcH_2$).

THỰC NGHIỆM VÀ MÔ PHỎNG

Chế tạo PSC sử dụng HTM $C5PcH_2$: Các PSC được chế tạo theo cấu trúc ô xít thiếc pha tạp flo (FTO)/TiO_2 đặc/TiO_2 cấu trúc xốp/$CH_3NH_3PbI_3$ perovskite/HTM $C5PcH_2$/Au theo quy trình đã được công bố [4]. Lớp TiO_2 đặc và lớp TiO_2 cấu trúc xốp được chế tạo lần lượt bằng phương pháp phun dung dịch và phương pháp quay phủ đơn giản. Cụ thể, lớp TiO_2 đặc (0,05 µm) được chế tạo bằng cách phun dung dịch titanium diisopropoxide bis(acetylacetonate) (300 µL) (dung dịch được pha trong 4 mL dung môi ethanol) lên bề mặt đế tại nhiệt độ 500 ºC. Lớp TiO_2 cấu trúc xốp (0,35 µm) được chế tạo bằng cách quay phủ dung dịch hạt nano TiO_2 (0,4 g) trong dung môi ethanol (1,4 g) tại vận tốc quay 3000 rpm trong 1 phút. Màng TiO_2 đặc và màng TiO_2 cấu trúc xốp sau đó được ủ tại nhiệt độ 500 ºC trong vòng 20 phút. Các màng mỏng $CH_3NH_3PbI_3$ perovskite và HTM $C5PcH_2$ cũng được chế tạo bằng phương pháp quay phủ đơn giản. Chiều dày của các màng này lần lượt là 0,4 µm và 0,12 µm. Màng điện cực Au được chế tạo bằng phương pháp bốc bay nhiệt tại môi trường chân không cao (2×10^{-3} Pa). Chiều dày của màng Au là 0,08 µm. Trong khi vật liệu phthalocyanine

$C5PcH_2$ được tổng hợp theo báo cáo đã được công bố trước đây [4] thì các vật liệu, khác, bao gồm FTO (Sigma-Aldrich), hạt nano TiO_2 (Dyesol), methylammonium iodide CH_3NH_3I (Tokyo chem.), $TiCl_4$ (Wako), titanium diisopropoxide bis acetylacetonate (Aldrich), PbI_2 (Tokyo chem.) được mua và sử dụng trực tiếp.

Phép đo quang điện: Phổ hấp thụ và phổ ion hóa của màng mỏng $C5PcH_2$ được đo lần lượt bằng máy đo quang phổ (Shimadzu UV-3150) và máy tán sắc năng lượng (Sumitomo PYS-2020H). Đường đặc trưng mật độ dòng điện - điện áp (*J-V*) của các PSC được đo trên máy Keithley 2400 và đèn XES 301 (AM 1.5G) với cường độ phát xạ 100 mW/cm^2.

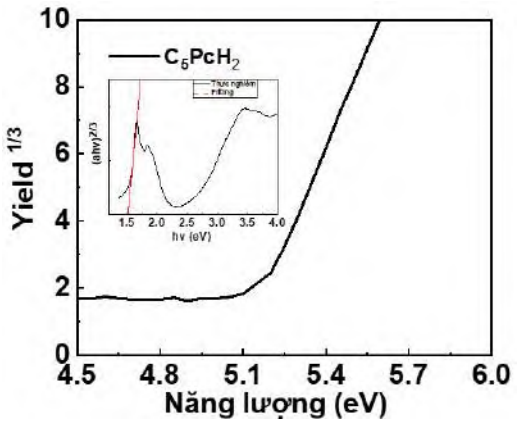
Bảng 1: Một số thông số chính của các vật liệu sử dụng trong nghiên cứu này

Thông số	TiO_2	$CH_3NH_3PbI_3$	$C5PcH_2$
Độ dày (µm)	0,08	Biến thiên	0,12
Độ rộng vùng cấm (eV)	3,3	1,56	1,52
Ái lực điện tử (eV)	4,2	3,9	3,68
Độ linh động hạt tải điện tử (cm^2/Vs)	0,1	15	0,1
Độ linh động hạt tải lỗ trống (cm^2/Vs)	0,1	15	0,1

Mô phỏng PSC sử dụng HTM C5PcH$_2$: Các quá trình mô phỏng hiệu suất quang điện của PSC được thực hiện thông qua phần mềm SCAPS-1D. SCAPS-1D cho phép giải hệ phương trình bán dẫn (Poisson, dòng điện liên tục cho điện tử và lỗ trống) thông qua mô hình số, từ đó mô phỏng được các đặc tính quang điện của thiết bị [5]. Các thông số mô phỏng chính của vật liệu được chọn dựa trên dữ liệu thực nghiệm cùng các tài liệu đã được công bố trước đó [6, 7] và tổng hợp trong Bảng 1. Khác với thực nghiệm, PSC trong mô phỏng có cấu trúc dạng phẳng, như sau: $TiO_2/CH_3NH_3PbI_3/C5PcH_2$. Trong đó, TiO_2 đóng vai trò lớp vận chuyển điện tử (ETL), $CH_3NH_3PbI_3$ là lớp nhân quang điện và $C5PcH_2$ là lớp HTM.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Hình 1 thể hiện phổ ion hóa và đường chuẩn hóa theo phương trình Tauc của màng mỏng $C5PcH_2$. Dựa vào phổ ion hóa, chúng tôi đã xác định được mức năng lượng HOMO của vật liệu $C5PcH_2$ là 5,2 eV. Mức năng lượng HOMO này khẳng định rằng vật liệu $C5PcH_2$ có thể phù hợp để trở thành HTM trong PSC, khi HOMO của chúng cao hơn HOMO của vật liệu perovskite $CH_3NH_3PbI_3$, giúp chuyển tiếp lỗ trống từ lớp nhân quang điện đến điện cực Au.

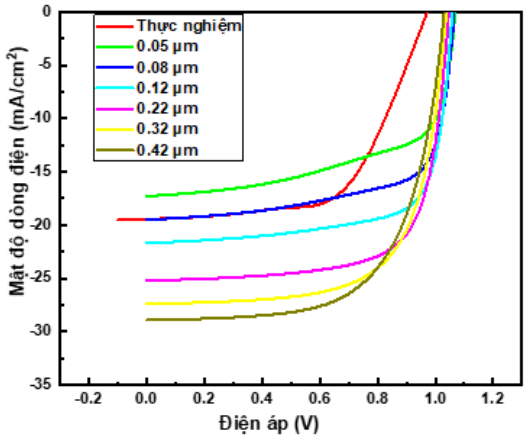


Hình 1: Phổ ion hóa của màng mỏng $C5PcH_2$. Hình nhỏ đính kèm thể hiện đường chuẩn hóa tính theo phương trình Tauc của màng mỏng $C5PcH_2$

Trong khí đó, độ rộng vùng cấm, E_g của vật liệu $C5PcH_2$ được xác định thông qua phương trình Tauc, $(\alpha h\nu) = A(h\nu - E_g)^n$. Ở đây, A là hằng số, α là hệ số hấp thụ [8]. Như thể hiện trong Hình 1, E_g của vật liệu $C5PcH_2$ được đánh giá khoảng 1,52 eV. Từ đó, chúng tôi đã xác định được mức năng lượng tại quỹ đạo phân tử không được điền thấp nhất (LUMO) của vật liệu $C5PcH_2$ là 3,68 eV. Mức năng lượng LUMO của vật liệu $C5PcH_2$ một lần nữa khẳng định tiềm năng của HTM $C5PcH_2$, khi chúng cao hơn mức năng lượng LUMO của lớp perovskite $CH_3NH_3PbI_3$, qua đó ngăn ngừa sự dịch chuyển của điện tử từ lớp nhân quang điện về điện cực Au.

Hình 2 thể hiện các đường đặc trưng *J-V* của PSC sử dụng HTM $C5PcH_2$ từ kết quả thực nghiệm và kết quả mô phỏng sử dụng phần mềm SCAPS-1D, cùng sự biến thiên chiều dày của các lớp nhân quang điện $CH_3NH_3PbI_3$. Kết quả thể hiện rằng PSC sử dụng HTM $C5PcH_2$ đã được chế tạo thành công với hiệu suất chuyển đổi quang điện (PCE) thực nghiệm đạt 11,3 %. Trong đó, dòng ngắn mạch (J_{sc}), hệ số lấp đầy (*FF*), và thế hở mạch (V_{oc}) lần lượt đạt 19,5 mA/cm², 60,2 %, và 0,97 V. Mặc dù kết quả vẫn khá khiêm tốn, chúng phần nào thể hiện tiềm

năng của $C5PcH_2$ trong vai trò vận chuyển lỗ trống trong PSC.

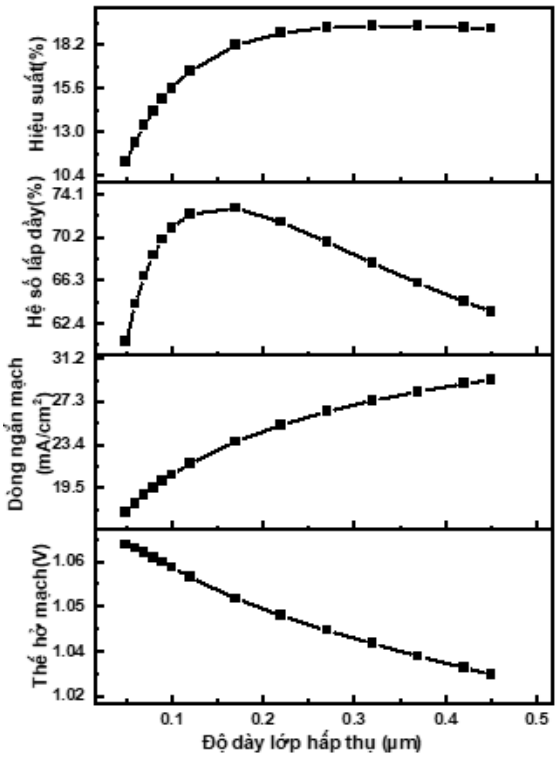


Hình 2: Đường đặc trưng J-V thực nghiệm và mô phỏng của PSC sử dụng HTM $C5PcH_2$. Độ dày lớp nhân quang điện được thay đổi thông qua mô phỏng

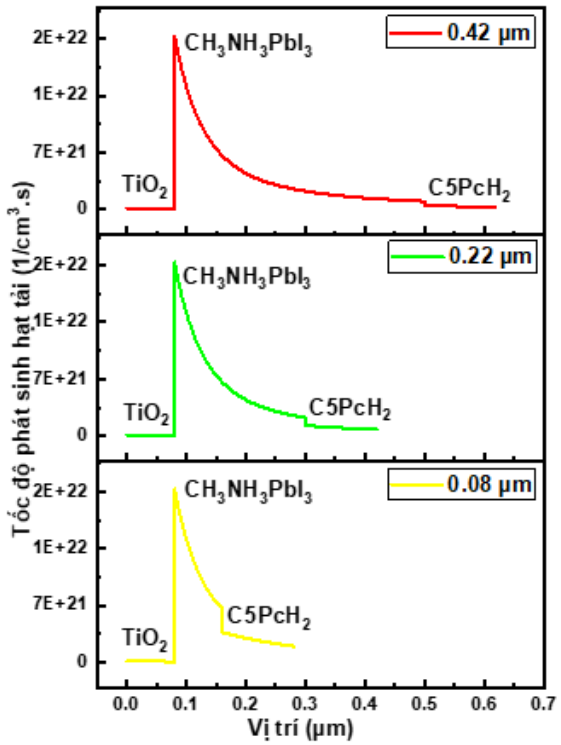
Mặt khác, chúng tôi thấy rằng PCE của PSC sử dụng HTM $C5PcH_2$ có thể đạt 19,1 % thông qua phần mềm mô phỏng SCAPS-1D. Ở đây, chiều dày lớp nhân quang điện $CH_3NH_3PbI_3$ được lựa chọn là 0,42 µm, tương đương với số liệu thực nghiệm. Độ chênh lệch trong PCE của mô phỏng và thực nghiệm chủ yếu xuất phát từ J_{sc} (29,3 mA/cm²) và *FF* (63,5 %).

Mặt khác, như thể hiện trong Hình 2, hiệu suất quang điện mô phỏng của PSC sử dụng HTM $C5PcH_2$ thể hiện sự phụ thuộc mạnh mẽ vào chiều dày lớp nhân quang điện. Đặc biệt, khi độ dày lớp nhân quang điện giảm tới khoảng 0.08 µm thì đường đặc trưng *J-V* của PSC mô phỏng tiến gần tới đường thực nghiệm. Mặc dù cần nhiều nghiên cứu để giải thích điều này, chúng tôi cho rằng hiện tượng trên phần nào bắt nguồn từ sự khác biệt trong cấu trúc xốp của PSC thực nghiệm và cấu trúc phẳng của PSC mô phỏng. Cụ thể, lớp nhân quang điện perovskite $CH_3NH_3PbI_3$ mặc dù được chế tạo với chiều dày khoảng 0,4 µm, chúng lại đan xen và phủ lên lớp xốp TiO_2 với chiều dày 0,35 µm, qua đó làm giảm đi kích thước thực tế của lớp nhân quang điện perovskite $CH_3NH_3PbI_3$.

Hình 3 thể hiện sự phụ thuộc của các tính chất quang điện mô phỏng vào độ dày lớp nhân quang điện perovskite $CH_3NH_3PbI_3$. Chúng tôi thấy rằng, khi độ dày lớp nhân quang điện giảm từ 0.42 µm xuống 0,08 µm, thì J_{sc} giảm từ 29,3 mA/cm^2 xuống 17,3 mA/cm^2. Trong khi đó, V_{oc} chỉ tăng nhẹ từ 1,03 V đến 1,06 V. Điều này làm PCE của PSC sử dụng HTM $C5PcH_2$ giảm mạnh từ 19,1 % xuống 14,2 %. Đặc biệt, *FF* biến thiên không tuyến tính theo chiều dày của lớp nhân quang điện perovskite $CH_3NH_3PbI_3$, mà đạt giá trị cực đại 72,3 % tại 0,22 µm.



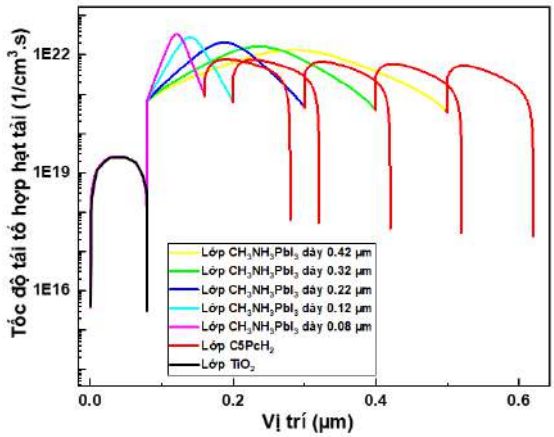
Hình 3: Sự phụ thuộc của đặc tính quang điện vào độ dày lớp nhân quang điện perovskite



Hình 4: Tốc độ phát sinh hạt tải tại các vị trí của thiết bị khi thay đổi độ dày lớp nhân quang điện

Chúng ta biết rằng J_{sc} phụ thuộc mạnh vào số lượng photon được hấp thụ tại lớp nhân quang điện perovskite $CH_3NH_3PbI_3$. Do đó, sự suy giảm độ dày lớp nhân quang điện perovskite $CH_3NH_3PbI_3$ sẽ gây ra sự suy giảm số lượng photon được hấp thụ, giống như kết quả mô phỏng được thể hiện trong Hình 4, qua đó làm suy giảm độ lớn của J_{sc}.

Hình 5 thể hiện kết quả mô phỏng về sự phụ thuộc của tốc độ tái tổ hợp hạt tải vào chiều dày của lớp nhân quang điện perovskite $CH_3NH_3PbI_3$. Chúng tôi thấy rằng khi chiều dày lớp nhân quang điện perovskite $CH_3NH_3PbI_3$ giảm số lượng hạt tải bị tái hợp giảm. Tuy nhiên, tốc độ tái hợp cũng tang đáng kể, đặc biệt khi chiều dày của màng nhỏ hơn 0,22 µm. Điều này phần nào giải thích sự biến thiên không tuyến tính của *FF* theo chiều dày lớp nhân quang điện perovskite $CH_3NH_3PbI_3$.



Hình 5: Tốc độ tái tổ hợp hạt tải tại các vị trí của thiết bị khi thay đổi độ dày lớp nhân quang điện

KẾT LUẬN

Chúng tôi đã trình bày ảnh hưởng của lớp nhân quang điện tới tính chất quang điện của PSC sử dụng HTM $C5PcH_2$. Với cùng chiều dày 0,42 µm của lớp nhân quang điện, PCE của PSC sử dụng HTM $C5PcH_2$ chỉ đạt 11,3 %, thấp hơn giá trị mô phỏng sử dụng phần mềm SCAPS-1D, 19,1 %. Sự khác biệt giữa giá trị PCE trong thực nghiệm và mô phỏng chủ yếu đến từ J_{sc} và *FF*. Tuy nhiên, khi chiều dày lớp nhân quang điện giảm về 0,08 µm, PCE và đường đặc trưng dòng áp của PSC mô phỏng đã tiến gần tới giá trị của thực nghiệm. Sự khác biệt trong PCE và ảnh hưởng của chiều dày lớp nhân quang điện đã được giải thích thông qua cấu trúc phẳng của PSC mô phỏng và cấu trúc xốp của PSC thực nghiệm. Ngoài ra, tốc độ phát sinh và tái hợp hạt tải tại lớp nhân quang điện cũng được xem xét để giải thích sự phụ thuộc của PCE vào chiều dày lớp nhân quang điện perovskite $CH_3NH_3PbI_3$.

Lời cảm ơn: Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển khoa học và công nghệ Quốc gia (NAFOSTED) trong đề tài mã số 103.02-2024.07. Tác giả cũng xin cám ơn GS. Ozaki và GS. Fujii (Đại học Osaka, Nhật Bản) và TS. Tsuji (Công ty Kaneka, Nhật Bản) vì đã hỗ trợ thiết bị và vật liệu.

Tài liệu tham khảo

1. A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, T. Miyasaka, J. Am. Chem. Soc., 131, 17, 6050–6051 (2009).
2. Makinen, et al., Chem. Mater., 35, 2975–2987 (2023).
3. Q.-D. Dao, et al., Org. Electron., 23, 44–52 (2015).
4. Q.-D. Dao, A. Fujii, R. Tsuji, Y. Takeoka, M. Ozaki, Organic Electronics, Elsevier, Amsterdam, 28–34 (2017).
5. M. Burgelman, P. Nollet, S. Degrave, Thin Solid Films, 361–362, 527–532 (2000).
6. Le, et al., Thin Solid Films (2023).
7. Q.-D. Dao, N.-A. Tran, T.-H. Doan, Opt. Mater., Elsevier, Amsterdam (2022).
8. G.A. Kumar, et al., J. Mater. Sci., 35 (2000).

NGHIÊN CỨU, CHẾ TẠO MẢNG HAI CHIỀU CÁC PHẦN TỬ ĐIỆN TRỞ DỰA TRÊN NỀN OXIT BÁN DẪN KIM LOẠI, ỨNG DỤNG TRONG VI CẢM BIẾN ẢNH HỒNG NGOẠI NHIỆT

Vũ Hương Ly [1], Trần Thế Vinh[1], Vũ Hoàng Việt[1*], Nguyễn Trần Thuật[1,2,*]

[1]Trung tâm Nano và Năng lượng, khoa Vật lý, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội
[2]Viện Bán dẫn và Vật liệu tiên tiến, Công viên Công nghệ cao và Đổi mới sáng tạo, Đại học Quốc gia Hà Nội

*Email: vuhoangviet_sdh22@hus.edu.vn

Tóm tắt:

Vi cảm biến hồng ngoại là một loại vi cảm biến nhiệt độ thường được sử dụng để hấp thụ bức xạ trong vùng hồng ngoại rồi chuyển đổi thành tín hiệu điện. Một mảng ma trận 2 chiều của các vi cảm biến hồng ngoại được sắp xếp đều đặn, trong đó mỗi vi linh cảm biến hoạt động độc lập cấu thành nên cảm biến ảnh hồng ngoại nhiệt, kết hợp với hệ quang học phù hợp tạo nên camera hồng ngoại nhiệt giúp quan sát tốt hình ảnh trong môi trường thiếu sáng, sương mù hoặc có vật cản dưới dạng hình ảnh bức xạ nhiệt. Do các vi cảm biến nhiệt độ thông thường hấp thụ bức xạ hồng ngoại thành nhiệt năng rồi chuyển đổi sang tín hiệu điện, nên cấu trúc của vi cảm biến thường cấu tạo theo dạng đa lớp vật liệu phức tạp và có cấu trúc màng treo để tạo ra buồng cộng hưởng cho hấp thụ tốt bức xạ cũng như có đường truyền dài để làm giảm nhiệt năng thất thoát. Do đó việc giảm kích thước của một điểm ảnh và thiết lập quy trình chế tạo vi cảm biến nhiệt độ đóng vai trò then chốt trong việc tạo ra cảm biến ảnh hồng ngoại nhiệt. Trong nghiên cứu này, cấu trúc mảng hai chiều kích thước 32×32 điểm ảnh của các điện trở dựa trên nền oxit kim loại $CuAlO_2$ được nghiên cứu và chế tạo thử nghiệm phục vụ cho việc phát triển quy trình chế tạo các cảm biến ảnh hồng ngoại nhiệt hoàn chỉnh trong tương lai. Kích thước của điểm ảnh là 25×25 μm^2 và chi tiết nhỏ nhất được chế tạo có kích thước 2 µm. Quy trình chế tạo bao gồm một số bước lắng đọng màng mỏng và quang khắc được thực hiện toàn bộ trên phiến Silic 4 inch. Sau đó, phiến sẽ được cắt thành các chip nhỏ và đo điện trở cũng như hiệu ứng nhiệt điện trở của từng điểm ảnh. Từ các kết quả này, quy trình chế tạo mảng vi cảm biến nhiệt độ màng treo sẽ được tối ưu để áp dụng cho chế tạo hệ thống vi cơ điện tử tích hợp (MEMS) của camera hồng ngoại nhiệt.

Từ khóa: MEMS, vi cảm biến nhiệt độ, cảm biến ảnh hồng ngoại nhiệt, $CuAlO_2$.

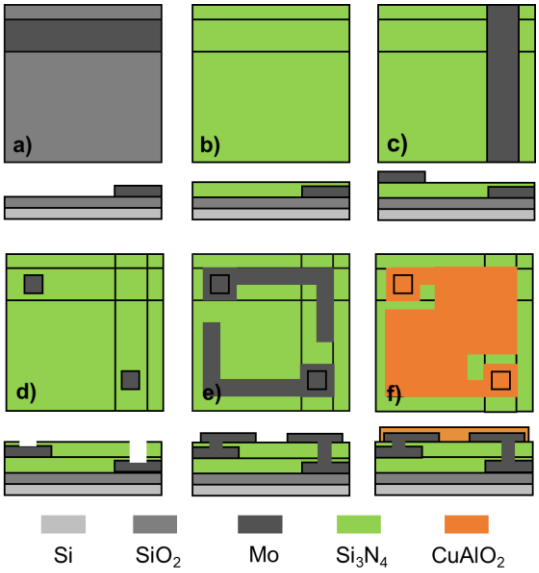
GIỚI THIỆU

Theo sự phát triển không ngừng của công nghệ chế tạo vi cơ điện tử, cấu trúc vi mạch phức tạp đã được nghiên cứu chế tạo đáp ứng với nhu cầu của thị trường. Trong đó cảm biến hồng ngoại nhiệt là công nghệ lõi sử dụng trong nhiều lĩnh vực như y tế, an ninh và đặc biệt là chống cháy nổ. Khi chính sách giảm thiểu ô nhiễm môi trường được đưa ra, xe máy điện thay thế cho xe máy xăng dẫn tới nguy cơ cháy nổ cao khi sạc điện. Việc ngăn chặn trước khi cháy nổ xảy ra khi nhiệt độ tăng lên là vấn đề rất cấp thiết. Ngoài ra, khả năng tự chủ công nghệ giúp giảm thiểu chi phí cũng như tính bảo mật cao do có liên quan đến công nghệ an ninh quốc phòng. Cấu trúc của cảm biến ảnh hồng ngoại bao gồm một mảng 2 chiều các phần tử vi cảm biến hồng ngoại hoạt động như các điểm ảnh có khả năng chuyển đổi năng lượng bức xạ hồng ngoại nhiệt năng làm thay đổi tín hiệu điện. Mảng ma trận có thể chế tạo trên chip mạch đọc tích hợp (ROIC) nhằm giảm nhiễu và tăng độ phân giải cho hình ảnh. Trong Báo cáo này, quy trình chế tạo và khảo sát của cấu trúc mảng ma trận 2 chiều độ phân giải 32×32 các vi điện trở dựa trên nền oxit bán dẫn $CuAlO_2$ đã được nhóm nghiên cứu phát triển dựa trên phương pháp phún xạ sẽ được trình bày. Vật liệu này có hệ số nhiệt điện trở trong khoảng từ 1,8-2,4 %/K và có điện trở suất hiệu chỉnh tốt trong khoảng 0,3 Ω.cm đến 50 Ω.cm [1]. Ngoài ra, cấu trúc mảng 2 chiều cũng được sử dụng rộng rãi trong cảm biến sinh học giúp phân tích bệnh cũng như DNA [2-4]. Quy trình chế tạo mảng ma trận vi điên trở bao gồm nhiều bước lắng đọng màng mỏng và quang khắc tạo hình.

THỰC NGHIỆM

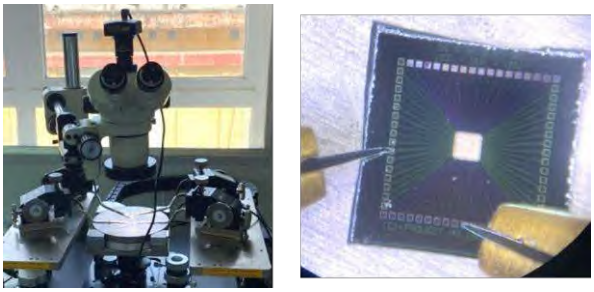
Toàn bộ quy trình chế tạo mảng ma trận điện trở được thực hiện trên phiến silic sạch 4 inch được oxy hóa ướt để tạo lớp cách điện bề mặt. các bước chế tạo được thực hiện lần lượt. Đầu tiên, một lớp màng mỏng Mo được lắng đọng bằng phương pháp phún xạ súng từ rồi được quang khắc tạo hình ăn mòn để tạo các điện cực hàng. Tiếp theo, màng mỏng Si_3N_4 được lắng đọng bằng phương pháp lắng đọng hóa hơi tăng cường plasma (PECVD) làm lớp cách điện giữa các tầng điện cực. Quy trình được lặp lại để

hình thành các điện cực cột: phún xạ màng mỏng Mo, quang khắc tạo hình. Trong Hình 1d hai cửa sổ được mở bằng phương pháp khắc ion phản ứng (RIE) ăn mòn lớp Si_3N_4 nhằm tạo kết nối xuống điện cực hang và điện cực cột. Tiếp theo, điện cực cánh tay được sử dụng để mở rộng kết nối giữa lớp cảm biến với hang và cột. Cuối cùng lớp cảm biến $CuAlO_2$, quang khắc và tạo hình cấu trúc vi cảm biến hồng ngoại.



Hình 1: a) Tạo hình lớp dẫn điện hàng; b) Phủ lớp cách điện; c) Tạo hình lớp cách điện cột; d) Phủ lớp cách điện và mở lỗ kết nối điện; e) Mở rộng kết nối; f) Tạo hình lớp oxit bán dẫn

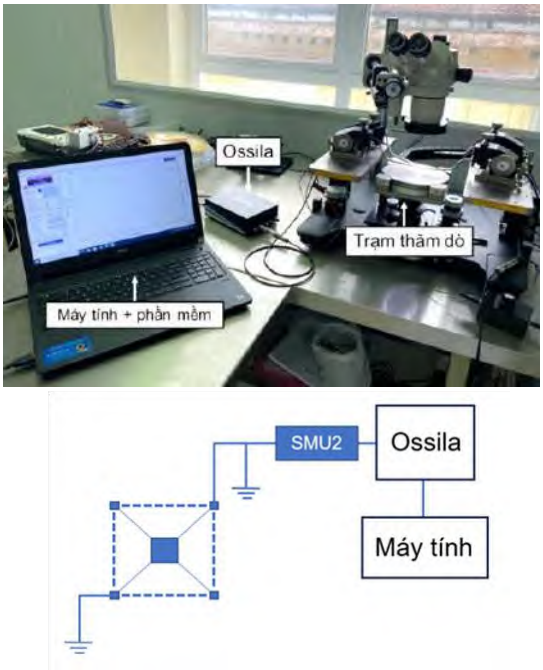
Sau khi quy trình vi chế tạo được hoàn tất, phiến được cắt thành các chip nhỏ và được sử dụng để đo điện trở ma trận cũng như hiệu hứng nhiệt điện trở của vi linh kiện.



Hình 2: Hình ảnh hệ mũi dò điện và cách đặt hai đầu dò kết nối để đo điện trở của mảng ma trận

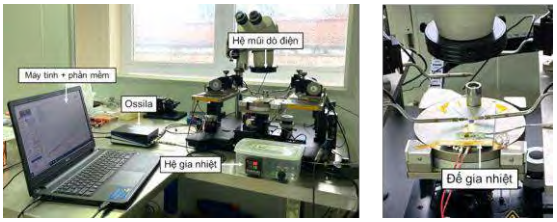
Chip sau khi được cắt ra sẽ được đặt lên hệ đo mũi dò điện để cắm kim vào từng phần đo điện như trong Hình 2. Bộ đo nguồn Ossila X200 được kết nối với trạm thăm dò Cascade MPS150 được sử dụng để đo đường đặc trưng IV của hàng và cột tương ứng với vị trí của từng điểm ảnh trên ma trận.

Máy Ossila được sử dụng để áp điện thế và đo dòng điện thông qua SMU2. Điện thế trong khoảng từ 0-10 V được áp vào các hàng của ma trận còn các cột của ma trận được kết nối với đất. Sau đó, ta thu được đường đặc trưng IV ứng với điện trở mỗi hàng và cột được kết nối. Phép đo được thực hiện trên toàn bộ 32×32 điểm ảnh của chip.



Hình 3: Hình ảnh hệ đo điện trở và sơ đồ tư duy của mạch đo điện trở

Tiếp theo đế gia nhiệt được đặt ở dưới của chip để thay đổi nhiệt độ lớp cảm biến và đo đường đặc trưng IV để khảo sát khả năng cảm biến của vi điện trở.



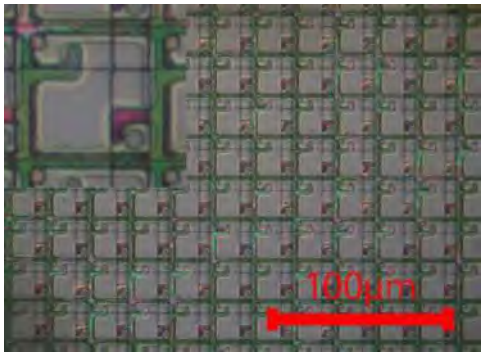
Hình 4: Hình ảnh hệ đo hiệu ứng nhiệt điện trở

Hệ gia nhiệt được điều khiển bởi rơ le và bộ điều khiển dòng điện để có thể tăng hoặc giảm nhiệt độ. Dải nhiệt độ được thay đổi trong khoảng từ 30 ºC đến 60 ºC. Với mỗi 5 độ thay đổi được đặc trưng IV được Ossila đo lại nhằm quan sát sự thay đổi của điện trở. Từ đó, ta thu thông tin độ nhạy nhiệt của vi linh kiện.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

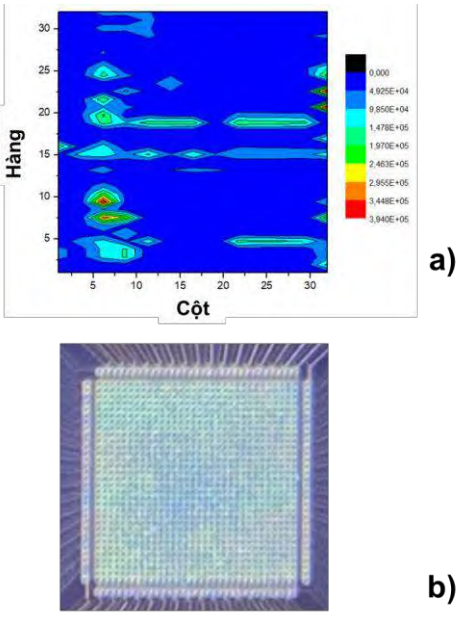
Trong nghiên cứu này, mảng vi điện trở được chế tạo dưới dạng ma trận với 32 hàng và 32 cột điện

cực tương ứng với tổng số 1024 phần tử cảm biến. Kích thước tổng thể của ma trận là 25×25 μm^2. Hình ảnh của ma trận sau khi hoàn tất quá trình chế tạo được thể hiện qua Hình 5.



Hình 5: Hình ảnh kính hiển vi quang học khu vực mảng ma trận và hình ảnh phóng to của một điểm ảnh trong ma trận

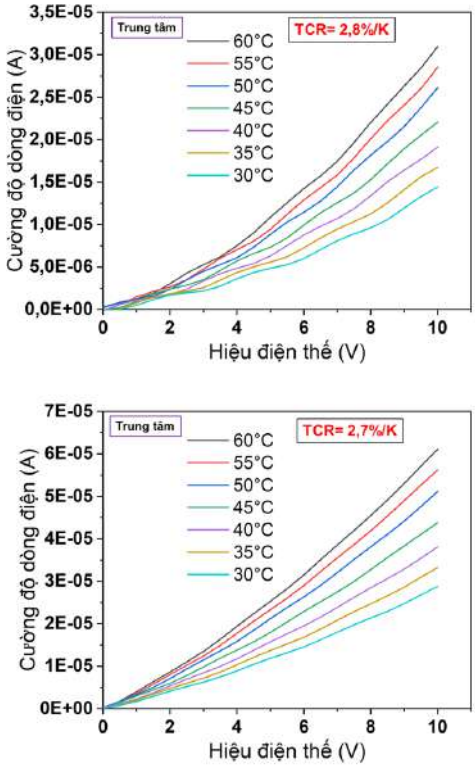
Dựa vào hình ảnh kính hiển vi ta thấy cấu trúc của mảng ma trận đã được chế tạo hoàn tất với kích thước nhỏ nhất là 2 µm và độ lệch giữa các mặt nạ quang học nhỏ hơn 0,3 µm.



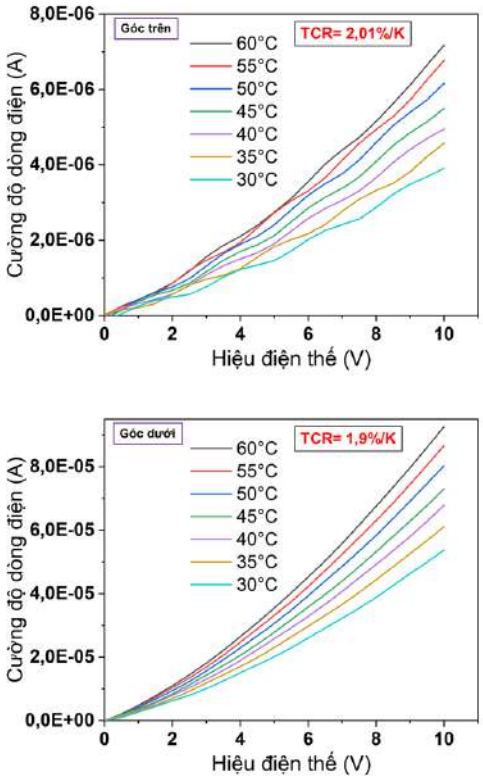
Hình 6: a) Bản đồ phân bố giá trị điện trở trên một ma trận 32×32; b) Hình ảnh chụp kính hiển vi của ma trận 32×32 tương ứng

Bản đồ phân bố cho thấy giá trị của mảng ma trận đo được tương đối đồng đều trong dải từ 50-80 kΩ. Tuy nhiên, vẫn có sự xuất hiện của các điểm ảnh có giá trị điện trở cao lên đến 390 kΩ được nhận định là do lỗi hỏng trong quá trình chế tạo.

Kết quả khảo sát khả năng nhạy nhiệt ở 4 khu vực của chip được biểu diễn qua Hình 7 và 8.



Hình 7: Đường đặc trưng I-V và giá trị TCR của hai điểm ở trung tâm ma trận khi thay đổi nhiệt độ của đế trong khoảng từ 30 °C đến 60 °C.



Hình 8: Đường đặc trưng I-V và giá trị TCR của hai góc trên ma trận khi thay đổi nhiệt độ của đế trong khoảng từ 30 °C đến 60 °C

KẾT LUẬN

Mảng ma trận điện trở trên nền oxit bán dẫn kim loại đã được chế tạo thành công, Mảng ma trận các điện trở kích thước 25×25 µm với chi tiết nhỏ nhất đạt 2 µm độ lệch giữa các mask thấp dưới 0,3 µm, và có tỉ lệ khuyết tật thấp. Kết quả khảo sát điện trở toàn ma trận cho thấy sự phân bố giá trị tương đối đồng đều; đồng thời, phép đo phụ thuộc nhiệt độ ghi nhận hiệu ứng nhiệt điện trở đặc trưng, qua đó khẳng định mảng ma trận đã thành công chế tạo được cấu trúc mảng các điện trở có hiệu ứng cảm biến nhiệt độ. Trong thời gian tới, hệ đo TCR sẽ được tối ưu để nâng cao độ chính xác, rút ngắn thời gian đo và tăng độ tin cậy cho các nghiên cứu cũng như ứng dụng sau này. Ngoài ra, mảng ma trận sẽ được tích hợp vi linh kiện điện tử thế hệ mới chế tạo trên đế kính và ứng dụng cho các ứng dụng cảm biến vi sinh khác.

Lời cảm ơn: Công trình này được thực hiện với sự hỗ trợ về học thuật và tài chính từ đề tài mã số QG.24.89 thuộc Chương trình nghiên cứu trọng điểm cấp ĐHQGHN, chủ trì bởi trường ĐHKHTN-ĐHQGHN.

Tài liệu tham khảo

1. V.H. Vu, et al., J. Sci.: Adv. Mater. Devices, 6, 2, 202-208 (2021).
2. K. Kant, T. A. Ngo, M. Matteucci, A. Wolff, Sens. Actuators B Chem., 281, 774-782 (2019).
3. D. Falconnet, G. Csucs, H. M. Grandin, M. Textor, Biomaterials, 27, 16, 3044-3063 (2006).
4. V.R. Daria, P.J. Rodrigo, J. Glückstad, Biosens. Bioelectron., 19, 11, 1439-1444 (2004).

NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP VẬT LIỆU NANO $NiMn_2O_4$ VÀ ỨNG DỤNG HẤP PHỤ KHÍ ĐỘC

Nguyễn Thành Vinh[1], Nguyễn Thanh Hải[2], Tiền Văn Mạnh[1], Trần Văn Đáng[2], Bùi Thị Hằng[2], Nguyễn Duy Cường[2], Tạ Việt Cường[2], Dương Thanh Tùng[2], Vũ Văn Cát[3], Nguyễn Văn Quy[2,*]

[1]Trường Đại học Công nghệ Giao thông Vận tải
[2]Khoa Vật liệu điện tử và Linh kiện, Trường Vật liệu, Đại học Bách khoa Hà Nội
[3]Đại học Hải Dương

*Email: quy.nguyenvan@hust.edu.vn

Tóm tắt:

Trong nghiên cứu này của chúng tôi, vật liệu nano $NiMn_2O_4$ (NMO) được chế tạo bằng phương pháp đồng kết tủa kết hợp với nung ở nhiệt độ cao trong môi trường khí argon. Hình thái, cấu trúc và đặc trưng hấp phụ khí độc được khảo sát bằng kính hiển vi điện tử quét hiệu ứng trường (FE-SEM), giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) và linh kiện vi cân tinh thể thạch anh (QCM) kết hợp với thiết bị QCM200. Kết quả chỉ ra các hạt kích thước nano được hình thành bằng phương pháp kết tủa kết hợp với nung ở các nhiệt độ cao lớn hơn 400 ^oC. Hơn nữa, kết quả XRD chỉ ra khi nung trong khí Argon ở 600 ^oC và 800 ^oC thì thu được cấu trúc tinh thể lập phương $NiMn_2O_4$ đồng nhất. Các linh kiện QCM phủ vật liệu nano NMO được thử nghiệm khả năng hấp phụ các khí vô cơ độc NO_2, SO_2, H_2S và NH_3 ở nhiệt độ phòng. Kết quả cho thấy vật liệu NMO có hiệu suất hấp phụ cao nhất đối NO_2, tiếp theo là SO_2, H_2S và NH_3. Như vậy, nghiên cứu đã chuẩn hóa được quy trình đơn giản để chế tạo vật liệu nano $NiMn_2O_4$ và hứa hẹn đây sẽ là một vật liệu hấp phụ khí độc tiềm năng trong tương lai gần.

Từ khóa: $NiMn_2O_4$, QCM, NO_2, SO_2, NH_3.

GIỚI THIỆU

Trên phạm vi toàn cầu, vấn đề cam kết giảm phát thải và kiểm soát ô nhiễm đã được thông qua trong khuôn khổ quốc tế tại Nghị định thư Kyoto (1997) và Thỏa thuận Paris (2015). Tại Việt Nam, công tác quản lý chất lượng không khí và ứng phó sự cố khí độc được quan tâm và xây dựng thành luật. Trong đó nhấn mạnh nhu cầu cấp thiết của việc giám sát và xử lý khí độc nhằm bảo vệ sức khỏe cộng đồng và môi trường. Do đó, việc phát triển các vật liệu hấp phụ và cảm biến khí độc có độ nhạy cao, tính ổn định lâu dài và chi phí hợp lý đang trở thành một hướng nghiên cứu chiến lược trong khoa học vật liệu và kỹ thuật môi trường. Các vật liệu hấp phụ hiện đại thường được đánh giá dựa trên khả năng hấp phụ chọn lọc, dung lượng hấp phụ, thời gian đáp ứng và khả năng tái sinh [1-2].

Trong số các vật liệu tiềm năng, các oxit spinel AB_2O_4 của kim loại chuyển tiếp thu hút sự quan tâm đặc biệt nhờ tính chất điện - từ điều chỉnh được, sự phong phú về trạng thái oxy hóa và cấu trúc tinh thể ổn định [3-5]. Cụ thể, spinel $NiMn_2O_4$ nổi bật nhờ sự kết hợp giữa ion Ni^{2+} và Mn^{3+}/Mn^{4+}, mang lại hoạt tính bề mặt cao, khả năng trao đổi điện tích nhanh, và tính xúc tác mạnh đối với các phản ứng oxy hóa-khử. Những đặc điểm này giúp $NiMn_2O_4$ (NMO) có tiềm năng ứng dụng trong xúc tác phân hủy khí độc, điện cực siêu tụ điện, cảm biến khí bán dẫn, và đặc biệt là hấp phụ các khí NO_2, SO_2, H_2S, NH_3 [4], [6-10]. Các nghiên cứu hệ thống về khả năng hấp phụ trực tiếp khí độc và đánh giá theo thời gian thực bằng vi cân tinh thể thạch anh (QCM) vẫn còn hạn chế, tạo ra một khoảng trống nghiên cứu đáng kể và tiềm năng ứng dụng rộng mở.

Trong nghiên cứu này, chúng tôi tạo ra các hạt nano $NiMn_2O_4$ bằng phương pháp kết tủa 2 bước và khảo sát đặc tính hấp phụ khí vô cơ độc như NO_2, SO_2, H_2S, NH_3. Nội dung nghiên cứu này đóng góp vào hiểu biết về đặc tính hấp phụ khí của vật liệu $NiMn_2O_4$ nói chung và vật liệu nano cấu trúc spinel nói riêng.

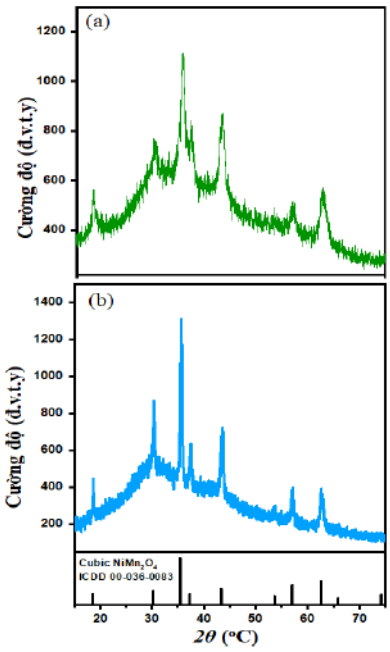
THỰC NGHIỆM

Trong thí nghiệm chế tạo vật liệu nano $NiMn_2O_4$ sử dụng các hóa chất như sau: dung dịch $Mn(NO_3)_2$ 50 %, $Ni(NO_3)_2.6H_2O$ (98 %), NaOH (98 %) và nước khử ion (DI). Quy trình tổng hợp vật liệu nano $NiMn_2O_4$ bằng phương pháp hóa học được thực hiện theo các bước cụ thể như sau: Trộn 2,33 mL dung dịch $Mn(NO_3)_2$ 50 % với 50 ml DI, hoàn tan bằng khuấy từ. Tiếp theo, nhỏ từ từ 40 mL NaOH 0,5 M khuấy đều liên tục trong quá trình nhỏ

NaOH (hỗn hợp A). Trộn 2,91 g $Ni(NO_3)_2.6H_2O$ với 50 mL DI và hoàn tan bằng khuấy từ (hỗn hợp B). Sau đó, trộn hỗn hợp A và B và khuấy đều. Nhỏ từ từ NaOH 0,5 M cho đến khi pH = 10. Tiếp tục khuấy để phản ứng xảy ra hoàn toàn trong 3 giờ. Cuối cùng, lọc rửa kết tủa nhiều lần bằng DI cho đến khi pH = 7 và đưa vào lò sấy khô ở 60 ^oC trong 24 giờ. Nung kết tủa sau sấy khô ở các nhiệt độ 600 ^oC và 800 ^oC trong môi trường khí Ar trong 2 giờ. Kết quả thu được vật liệu có cấu trúc $NiMn_2O_4$ và kí hiệu tương ứng là NMO600, NMO800.

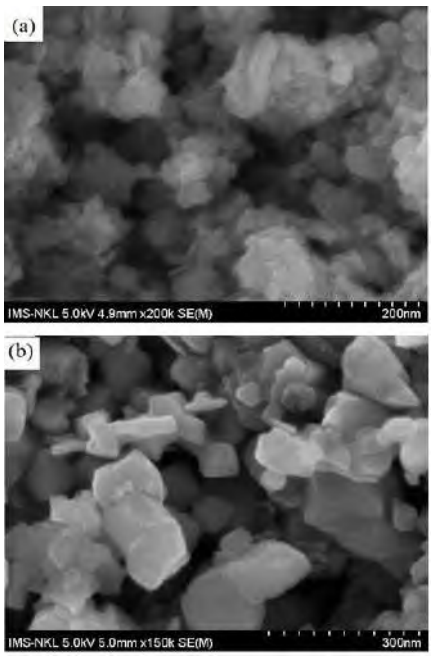
Để tăng cường khả năng hấp phụ khí độc, các điện cực Au của QCM được biến tính bằng cách phun phủ vật liệu nano giống như công bố trước đây của chúng tôi [11]. Nồng độ hạt nano $NiMn_2O_4$ được phân tán là 0,75 mg/mL, phun trong 30 phút. Khối lượng NMO600 và NMO800 phủ lên điện cực của QCM lần lượt là 278,05 µg/cm^2 và 286 µg/cm^2. Để khảo sát khả năng hấp phụ khí độc, chúng tôi tiến hành thí nghiệm như quy trình đã được công bố trước đây [12]. Cảm biến QCM phủ vật liệu nano $NiMn_2O_4$ (cảm biến NMO) được cấp nguồn thông qua bộ dao động tinh thể QCM25 được kết nối với bộ điều khiển kỹ thuật số QCM200. QCM200 kết nối với máy tính thông qua phần mềm SRSQCM200 để lưu các thông tin tần số, khối lượng và điện trở của cảm biến.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN



Hình 1: Giản đồ nhiễu xạ tia X của vật liệu nano $NiMn_2O_4$ được nung trong Ar ở (a) 600 ^oC và (b) 800 ^oC

Hình 1 biểu diễn giản đồ nhiễu xạ tia X của của mẫu được nung trong Ar ở nhiệt độ 600 ^oC và 800 ^oC. Có thể quan sát thấy các đỉnh nhiễu xạ có cường độ mạnh nhất xuất hiện tại các vị trí *2θ:* 18,1^o; 30,1^o; 35,7^o; 37,3^o; 43,3^o; 53,6^o; 57,1^o và 62,9^o. So sánh với thẻ chuẩn ICDD 00-001-1110 của $NiMn_2O_4$ có thể thấy các đỉnh nhiễu xạ này phù hợp với mặt phẳng mạng lần lượt là: (111), (220), (311), (222), (400), (422), (511) và (440). Kết quả này chỉ ra vật liệu đã được chế tạo sau nung ở cả hai nhiệt độ trên đều là $NiMn_2O_4$ với hệ tinh thể lập phương, nhóm không gian $Fd\bar{3}m$. Như vậy, so với các nghiên cứu trước đây, sự hình thành pha tinh khiết được thiết lập ở nhiệt độ thấp hơn 800 ^oC và không có sự hình thành pha trung gian hoặc pha thứ cấp nếu nung sản phẩm trong khí trơ (môi trường Ar thay cho môi trường giàu oxy).

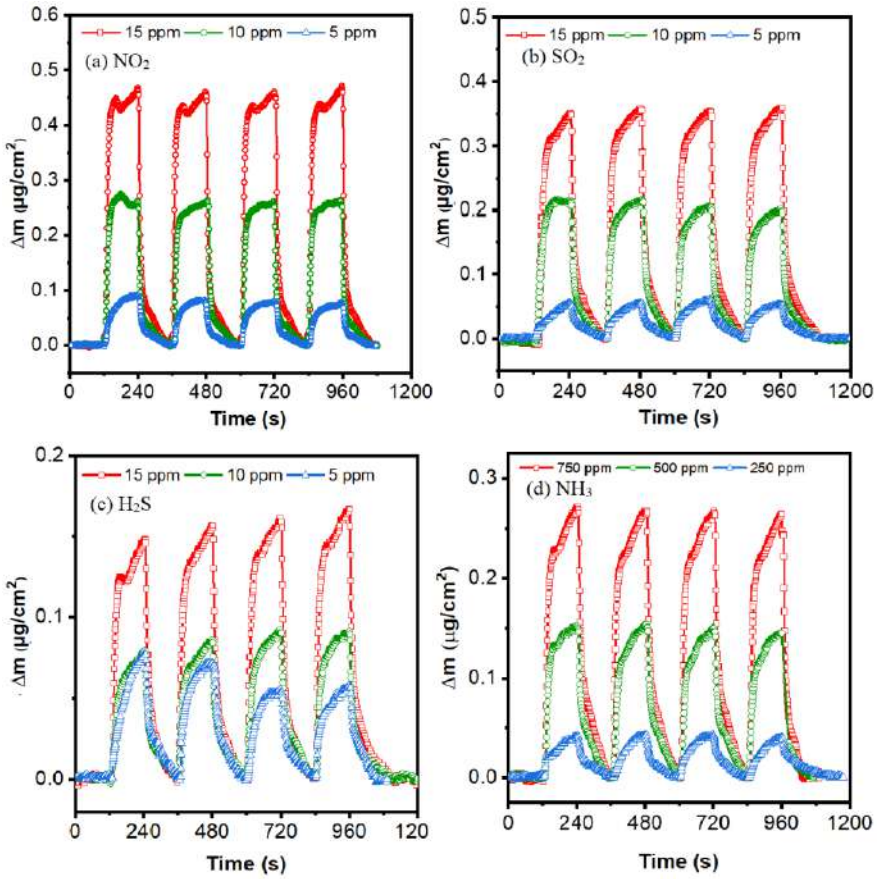


Hình 2: Ảnh FE-SEM của mẫu $NiMn_2O_4$ nung ở (a) 600 ^oC, (b) 800 ^oC.

Hình thái của các mẫu đã chế tạo được quan sát thông qua ảnh FE-SEM. Kết quả được biểu diễn trong Hình 2 chỉ ra vật liệu đã chế tạo đạt được kích thước nano, có xu hướng kết đám nhẹ ở nhiệt độ nung 600 ^oC (Hình 2a) và có xu hướng phát triển thành các hạt thứ cấp với kích thước to hơn khi nhiệt độ nung là 800 ^oC, đồng thời các hạt không có xu hướng kết đám nhưng bề mặt nhẵn hơn (Hình 2b). Kết quả phân tích kích thước hạt cho thấy phân bố từ 20-60 nm, đỉnh phân bố ở 25 nm đối với mẫu 600 ^oC; kích thước hạt phân bố từ 20-100 nm, đỉnh phân bố tại 60 nm đối với mẫu nung ở 800 ^oC. Qua phân tích XRD, FE-SEM có thể khẳng định

phương pháp chế tạo NMO bằng kết tủa hai bước kết hợp với nung kết tủa trong môi trường khí trơ ở nhiệt độ 600 ^{o}C và 800 ^{o}C đã chế tạo thành công các hạt nano $NiMn_2O_4$ (NMO NPs).

Để khảo sát đặc tính hấp phụ khí của các cảm biến NMO600 và NMO800, các khí SO_2, NO_2, H_2S được thử nghiệm từ nồng độ 5-20 ppm, NH_3 được thử nghiệm từ 250-1000 ppm. Hình 3 biểu diễn khả năng hấp phụ các khí mục tiêu của cảm biến NMO600 ở nhiệt độ phòng theo thời gian thực ở các nồng độ khí khác nhau. Có thể nhận thấy ở hình dạng chu kì hấp phụ khí của cảm biến là giống nhau sau 4 chu kì liên tiếp cho thấy khả năng đảo ngược phản ứng tốt. Khối lượng khí NO_2/SO_2/H_2S bị cảm biến NMO600 hấp phụ trung bình sau 4 chu kì khảo sát ở các nồng độ 5 ppm, 10 ppm, 15 ppm lần lượt là (83,5; 262,8; 467,0)/(57,6/216,2/356,2)/(66,0/87,3/158,6) ng/cm^2. Đối với khí NH_3, các khối lượng hấp phụ trung bình sau 4 chu kì khảo sát là 42,4 ng/cm^2; 152,8 ng/cm^2; 268,2 ng/cm^2 tương ứng với nồng độ khảo sát 250 ppm, 500 ppm, 750 ppm. Qua phân tích kết quả này có thể thấy cảm biến NMO hấp phụ tốt nhất với NO_2, tiếp theo là SO_2, H_2S và thấp nhất là NH_3 (do nồng độ gấp 50 lần của NO_2, SO_2, H_2S). Hơn nữa, khối lượng khí bị hấp phụ tăng theo độ tăng của nồng độ khí thử nghiệm. Ngoài ra, để định lượng khả năng lặp lại của cảm biến, nhóm nghiên cứu sử dụng phương pháp tính sai số tương đối giữa chu kì cuối và chu kì đầu của mỗi lần đo. Kết quả cho thấy sai lệch lớn nhất trong thủ nghiệm với NH_3, NO_2, SO_2 và H_2S lần lượt là 2,4 %, 13,2 %, 16,7 % và 26,8 %. Như vậy, cảm biến NMO600 có khả năng duy trì ổn định hấp phụ lặp lại tốt nhất với NH_3, trong khi từ cả dữ liệu phân tích và quan sát Hình 3c có thể thấy cảm biến bị suy giảm quy luật hấp phụ đáng kể đối với khí H_2S.



Hình 3: Đường cong đáp ứng - hồi phục của cảm biến NMO600 với khí (a) NO_2, (b) SO_2, (c) H_2S và (d) NH_3 ở các nồng độ khác nhau

Thí nghiệm khảo sát đáp ứng - hồi phục của cảm biến NMO800 được thực hiện với các nồng độ tương tự thí nghiệm đối với cảm biến NMO600. Kết quả đối với NO_2 ở nồng độ 10 và 15 ppm tương đối tốt, nhưng kém hơn so với NMO600, riêng đối với nồng độ 5 ppm không cho thấy quy luật đồng nhất cho thấy cảm biến NMO800 kém ổn định ở nồng độ thấp. Ngược lại, tín hiệu của NMO800 đối với khí SO_2 và H_2S không đồng đều và bị suy biến ở các chu kì khảo sát sau. Đặc biệt đối với NH_3, cảm biến không có quy luật và không phụ thuộc vào nồng độ khí đo. Trong thử nghiệm này, khối

lượng khí NO_2 bị hấp phụ bởi cảm biến NMO800 là cao và ổn định nhất nhưng vẫn nhỏ hơn của cảm biến NMO600 từ 1,8-2,6 lần ở cùng nồng độ và đối tượng.

KẾT LUẬN

Trong nghiên cứu này các hạt nano $NiMn_2O_4$ được tổng hợp thành công bằng phương pháp kết tủa hai bước và nung trong môi trường khí Ar ở 600 ^oC và 800 ^oC. Các đánh giá về khả năng hấp phụ khí vô cơ độc của NMO được đánh giá thông qua kĩ thuật phân tích bằng QCM, kết quả chỉ ra hạt nano $NiMn_2O_4$ được hình thành trong quá trình nung ở 600 ^oC có khả năng hấp phụ và giải hấp với độ lặp lại cao hơn so với mẫu nung ở 800 ^oC. Hơn nữa, đối với mẫu $NiMn_2O_4$ hấp phụ tốt nhất với NO_2 nhưng ổn định nhất với NH_3. Với các kết quả này hứa hẹn khả năng phát triển các vật liệu tổ hợp liên quan đến $NiMn_2O_4$ có khả năng hấp phụ tốt các khí vô cơ độc hại, góp phần tăng cường các giải pháp xử lý và bảo vệ môi trường trong tương lai gần.

Lời cảm ơn: Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển khoa học và công nghệ Quốc gia (NAFOSTED) trong đề tài mã số 103.02-2021.16.

Tài liệu tham khảo

[1] C.H. Yu, C.H. Huang, C.S. Tan, Aerosol Air Qual. Res., 12, 5, 745-769 (2012).

[2] S. Dhall, B.R. Mehta, A.K. Tyagi, K. Sood, Sensors Int., 2, 100116 (2021).

[3] F. Di Quarto, A. Zaffora, F. Di Franco, M. Santamaria, ACS Org. Inorg. Au, 4, 1, 120-134 (2024).

[4] M. J. Abel, et al., Res. Chem. Intermed., 46, 7, 3509-3525 (2020).

[5] Y. Sun, J. Zhang, X. Sun, N. Huang, CrystEngComm, 22, 9, 1645-1652 (2020).

[6] S.S. Medany, M.A. Hefnawy, S. M. Kamal, Sci. Rep., 14, 1, 471 (2024).

[7] K. Surya, M. S. Michael, J. Mater. Sci.: Mater. Electron., 33, 6, 3139-3150 (2022).

[8] T. Dippong, E. A. Levei, O. Cadar, Nanomaterials, 11, 6, 1560 (2021).

[9] H.-J. Kim, J.-H. Lee, Sensors Actuators B Chem., 192, 607-627 (2014).

[10] Y. Guan, et al., Sensors Actuators B Chem., 193, 501-508 (2014).

[11] T.V. Nguyen, et al., Mater. Res. Bull., 134, 111087 (2021).

[12] N.D. Hoang, V.V. Cat, M.H. Nam, V.N. Phan, L.A. Tuan, N.V. Quy, Sensors Actuators A Phys., 295, 696-702 (2019).

SPECTROSCOPY PROPERTIES OF DOPED GRAPHENE QUANTUM DOTS WITH CHANGING EMISSION COLORS IN THE VISIBLE REGION

Nguyen Thi Mai Huong[1], Pham Thu Nga[2,3], Dao Nguyen Thuan[4], Le Xuan Hung[3,5], Phan Xuan Thien[1], Le Thi Thu Huong[1,6], Julien Laverdant[7]

[1]Institute of Physics, Vietnam Academy of Science and Technology, 10 Dao Tan St., Hanoi, Viet Nam
[2]Institute of Theoretical and Applied Research, Duy Tan University, Hanoi, Vietnam
[3]School of Engineering and Technology, Duy Tan University, Da Nang, Viet Nam
[4]Institute of Materials Science, Vietnam Academy of Science and Technology,
18 Hoang Quoc Viet, Nghia Do, Hanoi, Vietnam
[5]Institute of Research and Development, Duy Tan University, Da Nang, Vietnam
[6]Graduate University of Science and Technology, Vietnam Academy of Science and Technology,
18 Hoang Quoc Viet, Nghia Do, Hanoi, Vietnam
[7]Institut Lumière Matière, UMR5306, Université Lyon 1, 69622, Villeurbanne, France

*Email: maihuong@iop.vast.vn

Abstract:

This study investigates the color change in the photoluminescent emission of doped graphene quantum dots (GQDs) synthesized with various precursors, focusing on the shift from blue to red emission. Doping with nitrogen (N), sulfur (S), zinc (Zn), and S-N co-doping altered the emission under 360 nm UV light. Based on the molecular structure of the precursors and FTIR spectra, we hypothesize that the color change results from functional groups bonding with atoms at the GQD edges or defects, creating new energy levels within the Cπ* - Cπ bandgap. Optical properties such as absorption, photoluminescence excitation (PLE), photoluminescence (PL) spectra and PL decay were studied to understand the photoluminescence mechanism of N-GQDs, S,N-GQDs, and Zn,N-GQDs.

Keywords: N-GQDs, S,N-GQDs, Zn,N-GQDs, Absorption, PLE, PL spectra.

INTRODUCTION

Graphene quantum dots (GQDs), a new type of 0D nanomaterial, consist of a graphene lattice with sp2-bonded carbon core and are characterized by abundant edges and large surface areas. This unique structure confers excellent electrical properties and exceptional physicochemical adsorption capacity to GQDs [1]. They are relatively inexpensive, nanoscale materials with unique physicochemical properties. They are an emerging class of antiviral nanomaterials [2]. Essentially, GQDs are ultra-small pieces of graphene (particle size range: 3-20 nm) consisting of less than 5 layers of graphene (~2.5 nm). Due to their tunable semiconductor properties, GQDs have been used in optical probes and bio-imaging probes, as metal-free catalysts [3], and energy storage materials [4-7]. Compared with other metal oxide quantum dots, GQDs have attracted considerable attention because of their excellent bio-compatibility, non-toxicity, easy modifiability, strong chemical inertness, and solubility. Highly soluble (in water solution) and environmentally friendly. The doping of GQDs with non-carbon atoms significantly affects the electron density of GQDs. This effect originates from the difference in electronegativity between the dopant and carbon atoms. Feng et al. explored N-doped GQDs in various forms of N and revealed that hetero- doping of B, P, and S atoms leads to a decrease in the HOMO-LUMO gap [8]. The number and position of functional groups and dopants significantly affect the density of electron states [9, 10]. This results in a change in the emission color due to ban gap changes. More recent studies emphasize band gap tuning through functionalization of GQDs with functional groups and dopants. In this report, the optical properties of different N-GQDs, S,N-GQDs, Zn,N-GQDs samples will be presented in relation to the precursors used to create GQDs and as a source for the doping atoms as well as functional groups of these doped-GQDs.

EXPERIMENTS

The doped GQDs in this study were synthesized via a combination of pyrolysis and hydrothermal methods, as detailed in our previous works [11, 12]. Precursors for C, N, S, and Zn included citric acid, urea, thiourea, zinc acetate, melamine, p-phenylenediamine, indigo carmine, ethanol, and

double-distilled water. All chemicals were used without further purification. Figure 1 presents the synthesis schematic, while Figure 2 shows the prepared doped GQD samples examined in this study.

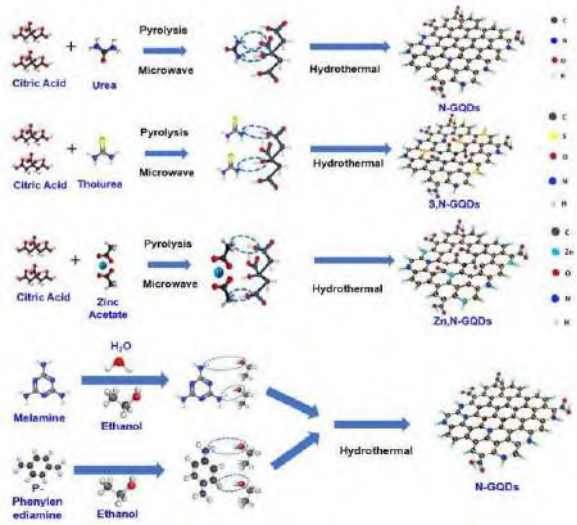


Figure 1: Schematic representation for the fabrication of doped-GQDs samples from different precursors

Figure 2: Photograph of doped-GQDs samples prepared from of different precursors under UV light 360 nm

N-GQDs were synthesized mainly via the hydrothermal method as described in [11, 12]. Carbon and nitrogen precursors included citric acid (CA, C source), urea (N source), indigo carmine, melamine, and p-phenylenediamine (C and N sources), following the procedures in [13, 14] with a minor modification: a mixed hydrothermal process in ethyl alcohol solution was applied, depending on precursor solubility. The reagents used had the following purities: citric acid (99 %), NaOH (96 %), urea (99 %), indigo carmine (> 95 %), melamine (99.5 %), p-phenylenediamine (97 %), ethyl alcohol (99 %), and double-distilled water. All were used as received without further purification.

* *N-GQDs from CA and urea:* 2.1 g CA (0.01 mol) was melted on an electric stove to a clear liquid, then mixed with 1.8 g urea (0.03 mol). The mixture was microwaved at 500 W for 1.5 min, producing a dark-yellow liquid, which was rapidly dripped into 100 mL of 1.2 wt.% NaOH under vigorous stirring. The solution was transferred into a Teflon-lined autoclave and heated at 200 °C for 4 h. After cooling, the N-GQD solution was collected and stored, yielding a dark-yellow product labeled (10-22).

* *To fabricate S,N-GQDs*, the aforementioned procedure was employed, with thiourea used in place of urea.

* *N-GQDs from indigo carmine:* 2.331 g indigo carmine was dissolved in 13 mL H_2O, followed by 12 mL ethyl alcohol. The mixture was stirred, placed in a Teflon-lined autoclave, and heated at 180 °C for 24 h. After cooling, the N-GQD solution was collected and stored, yielding a sample labeled (15-23).

* *Zn,N-GQDs:* Zn,N-GQDs were synthesized from 20 mmol CA, 60 mmol urea, and 3 mmol zinc acetate (molar ratio 1:3:0.15). The precursors were dissolved in 2 mL distilled water, heated at 200 °C to form a clear solution, and microwaved at 500 W for 60 s. The resulting dark-brown liquid was added to 100 mL of 1.2 % NaOH and stirred for 15 min. The solution was hydrothermally treated at 200 °C for 4 h, yielding Zn,N-GQDs. A series of samples was obtained by varying the CA/zinc acetate ratio.

* *N-GQDs from melamine and p-phenylenediamine:* 0.6 g melamine was dissolved in 40 mL H_2O and mixed with 30 mL ethyl alcohol under stirring for 30 min. A solution of 0.55 g p-phenylenediamine in 30 mL ethyl alcohol was then added slowly with vigorous stirring, producing a dark-brown transparent solution. The mixture was transferred into a Teflon-lined autoclave and heated at 200 °C for 20 h. The product was labeled (21-23). Varying the amounts of H_2O and ethyl alcohol under the same hydrothermal conditions yielded samples (16-23, 19-23, 24-23) and (26-23).

To accurately determine the properties of the fabricated doped-GQDs, we used the following instruments: a JEOL JEM-2100 high-resolution transmission electron microscope (HR-TEM) to measure the average diameter, lattice spacing of the doped-GQDs samples. For the purposes of identification and quality assessment of doped-GQDs samples, Fourier transform infrared (FTIR) spectra were recorded using Thermo Scientific's

Nicolet iS10 FTIR spectrometer, US, in the wavenumber ranging from 4000 to 500 cm^{-1}. A Cary 60 UV-Vis (Agilent) spectrometer is used to measure the absorption spectra of N-GQDs in water, Fluorolog-322 measurement system (Horiba Jobin-Yvon) using 450 W Xenon lamp to record PL and PL excitation (PLE) spectra.

RESULTS AND DISCUSSION

The HR-TEM image shown in Fig. 3 reveals a lattice spacing distance of 0.244 nm, corresponding to the representative (100) lattice fringe of graphene. The average size of N-GQDs is about 2.8 nm.

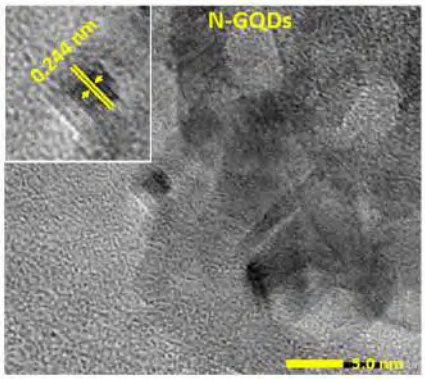


Figure 3: HR-TEM image of N-doped GQDs. Inseted image shows the in-plane lattice spacing of the N-GQDs, measured to be 0.244 nm

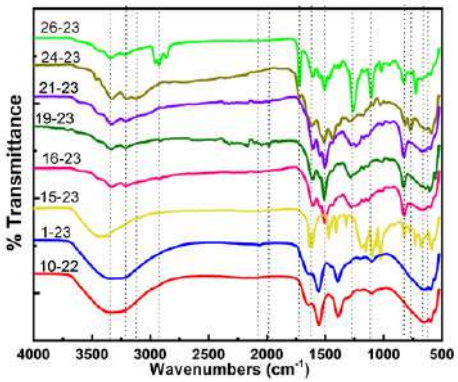


Figure 4: The FTIR spectra of the N-GQDs samples synthesized with various precursors

Fig. 4 presents the FTIR spectra of N-GQDs and S,N-GQDs samples prepared with various precursos. Peaks corresponding to vibrations of C=C bonds were observed at frequencies of 1553 cm^{-1} and at ~1557 cm^{-1} for S,N-GQDs, similar to the observations of other authors at 1530 cm^{-1} and 1625 cm^{-1}. These vibrations confirm the formation of the GQD network. The formation of aromatic nucleus is confirmed at vibration peaks in low-frequency regions (~597 and 644 cm^{-1}). For the N-GQDs samples, the doping of N into the graphene lattice was confirmed by the vibrations of the C-N, C=N, C-N/N-H, N-H, C-NH-C, and C-N-C bonds at 1385 cm^{-1}, 1392 cm^{-1}, 1189 cm^{-1}, 1192 cm^{-1}, 1194 cm^{-1}. The FTIR results confirm that S and N can be successfully doped into GQDs.

The absorbance and PLE spectra of doped GQDs samples are shown in Fig. 5. doped-GQDs samples show peaks located at approximately λ = 234 nm (π-π* transition of aromatic C=C bonds) and 333 nm (n-π* transition of C=O shoulder and C-N). The absorptions are related to π electron transition in oxygen-containing N-GQDs which indicates N doping in GQDs. Similar observations for S,N-GQDs samples show that S and N atoms were doped in GQDs. The absorption band of S,N-GQDs appeared at ~335 nm ascribing the n-π* transition of C=O. The weak intensity of this absorption band is attributed to the low molar ratio of citric acid and thiourea.

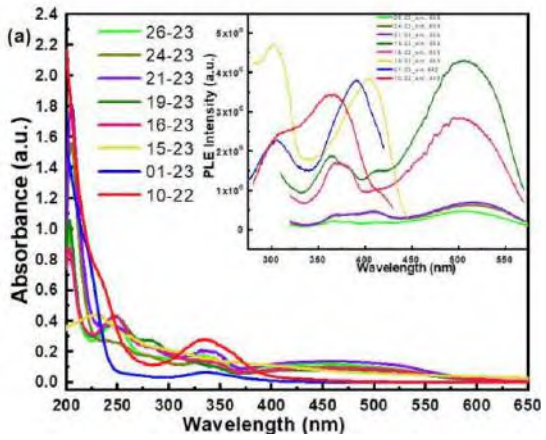


Figure 5: UV-Vis absorption spectra (inset: PLE spectra) of doped-GQDs samples fabricated with differents precursor

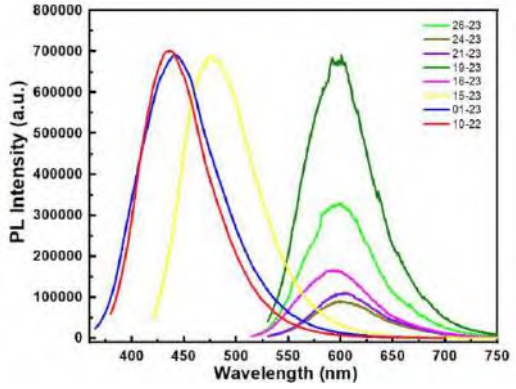


Figure 6: PL spectra, of doped-GQDs samples fabricated with differents precursor

The PL maximum peak, in Fig. 6, is located between λ = 440 nm and 620 nm depending on the sample. A direct analysis shows that S,N-doped samples are slightly red shifted in emission compared to N-doped GQDs.

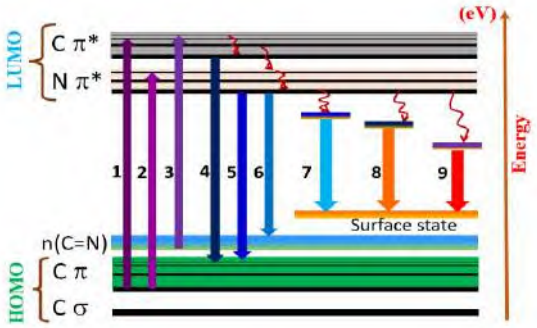


Figure 7: Proposed energy level diagram and electron transitions of N-GQDs and the possible emission mechanism

The emission band is attributed to the π* → n transition. The electronic transitions from localized states are responsible for the PL emission peak position of each sample. The possible emission mecanisme is pictured in Fig. 7. The possible emission transitions, indicated by arrows from 4 to 9, correspond to the observable colors of the samples under 360 nm UV excitation. The transition represented by arrow 4 corresponds to the relaxation of electrons from the lowest vibrational excited state of Cπ* to Cπ. This emission lies in the ultraviolet region and was not detected in the PL spectra, as the excitation wavelength used was longer. The transition indicated by arrow 8 corresponds to red emission, which is clearly observed in both the PL spectra and the image shown in Fig. 2.

CONCLUSION

In summary, we synthesized various types of quantum dots co-doped with S and N, Zn and N, N-GQDs, by microwave pyrolysis combined with hydrothermal in water or in 1.2 wt.% NaOH solution. The bonds, functional groups, and atomic percentages in these doped-GQD samples were determined. The dopant atoms from different precursors and the functional groups formed during synthesis were incorporated into the doped GQDs, generating defects with various energy levels within the Cπ*-Cπ bandgap. Electrons subsequently relaxed to lower energy states, resulting in emissions of different colors. This emission of different colors of doped-GQDs opens the door for many different applications in the near future.

Acknowledgments: This research is funded by Vietnam National Foundation for Science and Technology Development (NAFOSTED) under grant number 103.03-2021.110.

References

1. H. Cho, et al., Nanoscale, 16, 3347 (2024).
2. V. Palmieri, M. Papi, Nano Today, 33, 100883 (2020).
3. C.-T. Hsieh, et al., J. Colloid Interface Sci., 630, 1-10 (2023).
4. D. Chao, et al., Nano Lett., 15, 565-573 (2015).
5. L. Ruiyi, et al., Electrochim. Acta, 178, 303-311 (2015).
6. S. Gu, et al., Electrochim. Acta, 354, 136642 (2020).
7. M.C. Daugherty, et al., J. Power Sources, 477, 228709 (2020).
8. J. Feng, et al., Diamond Relat. Mater., 113, 108264 (2021).
9. H. Abdelsalam, H. Elhaes, M. A. Ibrahim, Chem. Phys. Lett., 695, 138-148 (2018).
10. S. Chen, N. Ullah, T. Wang, R. Zhang, J. Mater. Chem. C, 6, 6875-6883 (2018).
11. H.Y. Nguyen, et al., Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol., 10 (2019).
12. L.X. Hung, et al., J. Nanopart. Res., 24, 206 (2022).
13. W. Zhu, et al., Diamond Relat. Mater., 116, 108395 (2021).
14. Y. Yang, et al., Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp., 622, 126593 (2021).

CHẾ TẠO ĐẾ TÁN XẠ RAMAN TĂNG CƯỜNG BỀ MẶT DƯỚI DẠNG HOA NANO BẠC TRÊN BỀ MẶT SILIC BẰNG PHƯƠNG PHÁP LẮNG ĐỌNG ĐIỆN HÓA TRONG DUNG DỊCH CỒN

Lương Trúc Quỳnh Ngân[1,*], Đào Trần Cao[1], Cao Tuấn Anh[2]

[1]Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, Số 18 Hoàng Quốc Việt, Nghĩa Đô, Hà Nội
[2]Vụ Khoa học, Công nghệ và Môi trường, Bộ Giáo dục và Đào tạo, Số 35 Đại Cồ Việt, Bạch Mai, Hà Nội

*Email: nganltq@ims.vast.ac.vn

Tóm tắt:

Tán xạ Raman tăng cường bề mặt (SERS) là kỹ thuật phân tích cho phép phát hiện các chất ở nồng độ vết nhờ vào sự khuếch đại mạnh mẽ tín hiệu Raman khi các phân tử nằm trên một bề mặt kim loại quý gồ ghề ở mức độ nano. Hiệu quả của kỹ thuật SERS phụ thuộc đáng kể vào hình thái và cấu trúc của đế nano kim loại, trong đó cấu trúc hoa nano bạc được đánh giá cao do sở hữu diện tích bề mặt lớn, mật độ "điểm nóng" cao. Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã chế tạo thành công các đế SERS dạng hoa nano bạc trên bề mặt silic bằng phương pháp lắng đọng điện hóa trong dung dịch cồn của bạc nitrat và axit HF với sự hỗ trợ của các chất ổn định bề mặt. Các kết quả về hình thái bề mặt cho thấy, với việc sử dụng phương pháp lắng đọng điện hóa kết hợp với việc sử dụng cồn làm dung môi điện hóa, chúng tôi đã chế tạo được các cấu trúc nano bạc có hình dạng như những bông hoa với mật độ dày bao phủ toàn bộ bề mặt silic. Kích thước của các hoa nano bạc chế tạo được là khoảng 100-120 nm, nhỏ hơn đáng kể so với các hoa nano bạc chế tạo bằng khử hóa học (khoảng 500 nm), giúp tăng mật độ "điểm nóng" và cải thiện hiệu quả khuếch đại. Nhờ có độ gồ ghề cao, kích thước nhỏ và mật độ dày, đế SERS hoa nano bạc trên silic chế tạo được cho khả năng tăng cường tín hiệu Raman mạnh mẽ, cho phép phát hiện thuốc diệt nấm tinh thể tím ở nồng độ thấp đến 10^{-11} M. Các kết quả này cho thấy cấu trúc hoa nano bạc chế tạo được là một đế SERS tiềm năng, có thể ứng dụng trong phát hiện nhanh các chất ô nhiễm và phân tử sinh học ở nồng độ vết.

Từ khóa: SERS, hoa nano bạc, lắng đọng điện hóa, tinh thể tím.

GIỚI THIỆU

Trong những năm gần đây, nhu cầu phát hiện nhanh và chính xác các chất ô nhiễm môi trường, dư lượng thuốc bảo vệ thực vật cũng như các hợp chất sinh học ở nồng độ vết ngày càng trở nên cấp thiết. Trong số các phương pháp phân tích hiện đại, tán xạ Raman tăng cường bề mặt (Surface-Enhanced Raman Scattering - SERS) đã nổi lên như một công cụ mạnh mẽ nhờ khả năng khuếch đại tín hiệu Raman của các phân tử hấp phụ trên bề mặt kim loại quý gồ ghề ở kích thước nano. Các thiết bị và linh kiện dựa trên SERS không chỉ có độ nhạy cực cao, cho phép phát hiện các chất ở nồng độ rất thấp (thậm chí tới mức đơn phân tử), mà còn mang tính chọn lọc hóa học, nhờ đó được ứng dụng rộng rãi trong phân tích môi trường, y sinh và an toàn thực phẩm.

Hiệu quả của kỹ thuật SERS phụ thuộc đáng kể vào đặc tính hình thái, kích thước và cấu trúc của đế nano kim loại, nơi các phân tử mục tiêu được hấp phụ. Trong đó, cấu trúc hoa nano bạc (silver nanoflower) thu hút sự quan tâm đặc biệt do sở hữu diện tích bề mặt riêng lớn và mật độ "điểm nóng" (hot spots) cao. Những "điểm nóng" này là vùng tập trung cường độ điện trường plasmon mạnh, đóng vai trò quyết định trong việc khuếch đại tín hiệu Raman.

Các phương pháp chế tạo hoa nano bạc hiện nay bao gồm lắng đọng hóa học, khử hóa học và lắng đọng điện hóa [1-3]. Trong đó, khử hóa học là kỹ thuật truyền thống và được sử dụng phổ biến để chế tạo các cấu trúc nano bạc và hoa nano bạc, tuy nhiên phương pháp này thường tạo ra kích thước hoa nano lớn (lớn hơn 500 nm) và khó kiểm soát đồng đều hình thái [2, 4, 5]. Phương pháp lắng đọng điện hóa được đánh giá cao nhờ khả năng kiểm soát hình thái cấu trúc, độ phủ bề mặt và tính đồng nhất của mẫu, đồng thời có chi phí thấp và quy trình thực hiện tương đối đơn giản. Đặc biệt, nghiên cứu gần đây của chúng tôi đã cho thấy, khi sử dụng dung môi chế tạo chứa cồn, quá trình kết tinh bạc bị chậm lại, dẫn đến sự hình thành các nhánh mảnh hơn và kích thước hoa nano nhỏ hơn, qua đó tăng mật độ "điểm nóng" trên bề mặt, từ đó tối ưu hóa hiệu suất SERS [6].

Xuất phát từ những lợi thế nêu trên, nghiên cứu này tập trung vào việc chế tạo đế SERS dạng hoa nano bạc trên nền silic bằng phương pháp lắng

đọng điện hóa trong dung dịch cồn của bạc nitrat, axit HF và axit ascorbic (L-AA), có bổ sung chất ổn định bề mặt polyvinylpyrrolidone (PVP) và so sánh tính chất tăng cường Raman bề mặt của các đế SERS chế tạo được. Mục tiêu là tạo ra các cấu trúc hoa nano bạc có kích thước nhỏ, mật độ cao, từ đó cải thiện mật độ "điểm nóng" và nâng cao hiệu quả khuếch đại tín hiệu Raman. Kết quả hình thái bề mặt cho thấy, các cấu trúc nano bạc với kích thước 100-120 nm có hình dạng giống như những bông hoa với nhiều cánh hoa nhỏ đã được hình thành trên bề mặt silic với mật độ dày và độ đồng đều cao.

Để đánh giá hiệu quả của các hoa nano bạc chế tạo được, nhóm nghiên cứu sử dụng tinh thể tím (crystal violet - CV) - một loại thuốc diệt nấm phổ biến và có độc tính - làm chất thử. Việc phát hiện CV ở nồng độ thấp tới 10^{-11} M chứng minh độ nhạy cao và tiềm năng ứng dụng thực tiễn của đế hoa nano bạc trong phát hiện vết. Kết quả nghiên cứu cho thấy hoa nano bạc là đế SERS hiệu quả cao cho các ứng dụng như quan trắc môi trường, cảm biến sinh học, và các lĩnh vực khác yêu cầu độ nhạy và chọn lọc cao.

THỰC NGHIỆM

Vật liệu

Tấm silic sử dụng trong nghiên cứu là silic đơn tinh thể, được đánh bóng một mặt, định hướng (100), điện trở suất 0-30 Ω.cm, mua từ Semiconductor Wafer Inc. (Đài Loan, Trung Quốc). Các hóa chất gồm $AgNO_3$ (99,8 %), HF (40 %), ethanol (99,7 %), acetone (99,5 %), HNO_3 (68 %) và bột tinh thể tím (90 %) được cung cấp bởi Xilong Chemical Co., Ltd. (Quảng Đông, Trung Quốc). Axit L-Ascorbic (L-AA) và polyvinylpyrrolidone (PVP) được mua từ SigmaAldrich. Nước sử dụng trong thí nghiệm là nước khử ion.

Chuẩn bị mẫu hoa nano bạc trên silic (AgNFs/Si) và đặc trưng cấu trúc

Quy trình chế tạo mẫu AgNFs/Si được tiến hành như sau: Tấm silic trước tiên được làm sạch tuần tự bằng ethanol (5 phút), acetone (5 phút), hỗn hợp HNO_3/H_2O (1:1, 10 phút), dung dịch HF 5 % (5 phút), sau đó rửa nhiều lần bằng nước khử ion nhằm loại bỏ tạp chất hữu cơ. Tiếp đó, một lớp nhôm mỏng được bay hơi phủ lên mặt sau của tấm silic để tạo tiếp xúc ohmic phục vụ quá trình điện kết tủa bạc. Tấm silic sau đó được cắt thành các mẫu hình vuông kích thước 0,6×0,6 cm^2, rồi tiến hành lắng đọng điện hóa bạc trên bề mặt đã đánh bóng.

Hệ thống điện hóa gồm hai điện cực nối với nguồn điện một chiều, đặt trong bình Teflon chứa dung dịch điện ly. Mẫu silic (có lớp nhôm ở mặt sau) đóng vai trò catot, trong khi anot là lưới bạch kim. Khoảng cách giữa hai điện cực là 2 cm. Dung dịch điện ly sử dụng là dung dịch $AgNO_3$ (0,1 mM), HF (0,14 M), L-AA (1 mM) và PVP (1 mM) trong môi trường nước hoặc ethanol. Quá trình lắng đọng điện hóa bạc diễn ra trong 12 phút chế độ dòng điện không đổi, với mật độ dòng 0-3 mA/cm^2.

Hình thái và sự phân bố của các hạt nano bạc trên bề mặt silic được quan sát bằng kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường S-4800 (Hitachi, Nhật Bản).

Đo phổ SERS

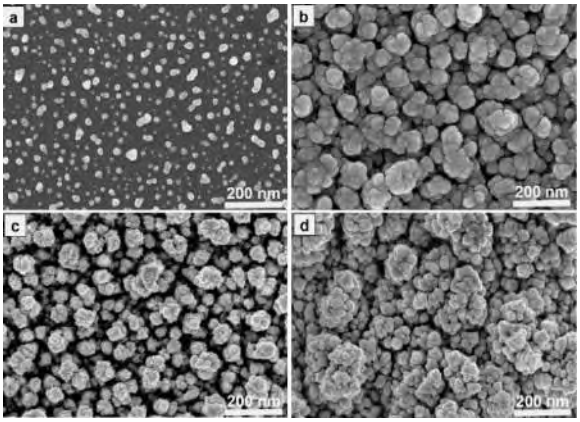
Tinh thể tím dạng bột (độ tinh khiết > 90 %) được hòa tan trong nước để tạo dung dịch gốc nồng độ 10^{-3} M. Dung dịch này được pha loãng bằng nước khử ion đến các nồng độ trong khoảng 10^{-5}-10^{-11} M. Với mỗi nồng độ, 50 µL dung dịch tinh thể tím được nhỏ lên bề mặt đế AgNPs@Si và để khô ở nhiệt độ phòng.

Phổ SERS của các dung dịch tinh thể tím nồng độ thấp được đo bằng máy quang phổ kế Raman di động iRaman-Pro (model BWS475-785H, B&W Tek, Inc., USA) với laser kích thích 785 nm. Thiết bị cho dải quét từ 65-2800 cm^{-1}, độ phân giải < 3,5 cm^{-1}, kích thước điểm laser 105 µm (thấu kính phóng đại 20×). Các phổ SERS được ghi nhận từ mẫu sau khi dung dịch đã khô hoàn toàn.

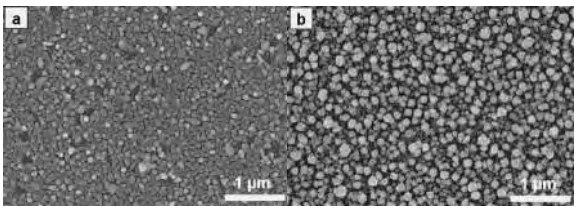
KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Hình 1 trình bày ảnh SEM của các cấu trúc nano bạc được hình thành trên bề mặt silic trong 12 phút, trong dung dịch ethanol chứa 0,1 mM $AgNO_3$, 0,14 M HF, 1 mM L-AA và 1 mM PVP, bằng phương pháp lắng đọng không điện (Hình 1a) và lắng đọng điện hóa với mật độ dòng lần lượt là 1 mA/cm^2 (Hình 1b), 2 mA/cm^2 (Hình 1c) và 3 mA/cm^2 (Hình 1d). Hình 1a cho thấy rằng khi lắng đọng không điện, các hạt AgNPs có dạng gần cầu với kích thước không đồng đều (dao động trong khoảng 20-50 nm) phân bố rải rác trên bề mặt silic. Ngược lại, các Hình 1b, 1c và 1d thể hiện sự thay đổi hình thái của các cấu trúc nano bạc khi sử dụng phương pháp lắng đọng điện hóa thay cho lắng đọng không điện. Trước hết, hình dạng các cấu trúc nano bạc lúc này có dạng như những bông hoa với nhiều cánh hoa nhỏ. Cụ thể, khi mật độ dòng điện hóa là 1 mA/cm^2, các hoa nano bạc có kích thước khoảng 100 nm với mật độ khá dày được hình thành sau quá trình chế tạo. Tuy nhiên, hình dạng

hoa lúc này còn chưa rõ ràng, số lượng các cánh hoa còn ít. Khi mật độ dòng tăng lên 2 mA/cm^2, các cấu trúc nano bạc lúc này có hình dạng hoa rõ ràng với nhiều cánh hoa nhỏ. Kích thước của các hoa nano bạc là khoảng 100-120 nm với mật độ hoa khá dày. Khi mật độ dòng tăng lên 3 mA/cm^2, kích thước các AgNFs tăng lên 200-250 nm.

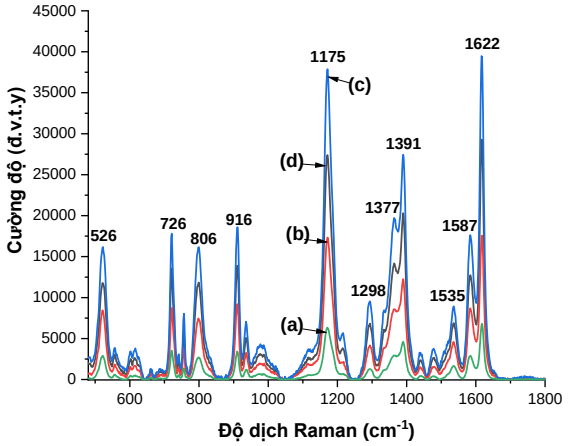


Hình 1: Ảnh SEM của các cấu trúc nano bạc được lắng đọng trên mẫu silic trong 12 phút, trong dung dịch cồn chứa 0,1 mM $AgNO_3$, 0,14 M HF, 1 mM L-AA và 1 mM PVP với các mật độ dòng khác nhau: 0 mA/cm^2 (a) (lắng đọng không điện), 1 mA/cm^2 (b), 2 mA/cm^2 (c) và 3 mA/cm^2 (d)



Hình 2: Ảnh SEM của các hạt nano bạc (AgNPs) được lắng đọng điện hóa (với mật độ dòng 2 mA/cm^2 trong 12 phút) lên các mẫu Si trong hai dung dịch điện phân khác nhau (nhưng đều chứa 0,1 mM $AgNO_3$, 0,14 M HF, 1 mM L-AA và 1 mM PVP): dung dịch nước (a) và dung dịch cồn (b)

Cũng cần bổ sung rằng cấu trúc hoa nano bạc không chỉ đạt được nhờ lắng đọng điện hóa mà còn nhờ việc sử dụng dung dịch điện ly cồn. Điều này được minh họa ở Hình 2, trong đó cho thấy ảnh SEM của AgNFs/Si được lắng đọng điện hóa trong dung dịch điện ly nước (Hình 2a) hoặc dung dịch điện ly cồn (Hình 2b), với các điều kiện khác như nhau (12 phút, mật độ dòng 2 mA/cm^2, dung dịch điện ly chứa 0,1 mM $AgNO_3$, 0,14 M HF, 1 mM L-AA và 1 mM PVP). Từ Hình 2a có thể thấy rằng với dung dịch điện phân nước, trên bề mặt silic chỉ có các AgNPs có kích thước lớn và không đồng đều (dao động trong khoảng 20-100 nm), đồng thời chồng chéo lên nhau và không nằm trên cùng một lớp. Trong khi đó, khi sử dụng dung dịch điện phân cồn (Hình 2b), các hoa nano bạc được tạo thành với kích thước 100-120 nm, độ đồng đều cao và mật độ dày đặc.

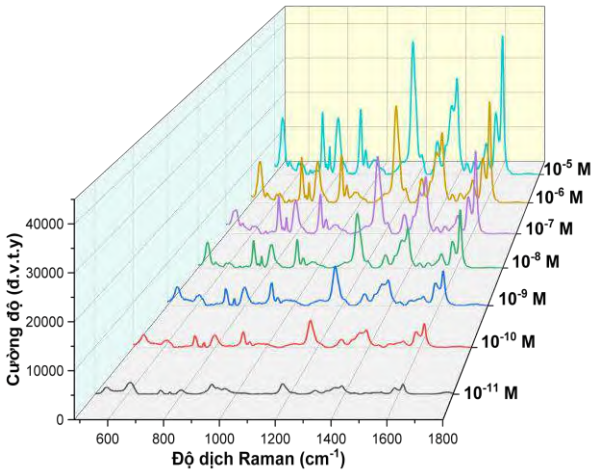


Hình 3: Phổ SERS của tinh thể tím (CV) nồng độ 10^{-5} M trên các đế SERS các cấu trúc nano bạc được lắng đọng trên mẫu silic trong 12 phút, trong dung dịch cồn chứa 0,1 mM $AgNO_3$, 0,14 M HF, 1 mM L-AA và 1 mM PVP với các mật độ dòng khác nhau: 0 mA/cm^2 (a) (lắng đọng không điện), 1 mA/cm^2 (b), 2 mA/cm^2 (c) và 3 mA/cm^2 (d)

Sau quá trình chế tạo, các cấu trúc nano bạc chế tạo được sẽ được sử dụng làm đế SERS để phát hiện tinh thể tím (crystal violet) ở nồng độ thấp. Hình 3 là phổ SERS của tinh thể tím với nồng độ 10^{-5} M được ghi lại sử dụng các đế SERS là các cấu trúc nano bạc được hình thành trên bề mặt silic trong 12 phút, trong dung dịch ethanol chứa 0,1 mM $AgNO_3$, 0,14 M HF, 1mM L-AA và 1 mM PVP, bằng phương pháp lắng đọng không điện (đường cong a) và lắng đọng điện hóa với mật độ dòng lần lượt là 1 mA/cm^2 (đường cong b), 2 mA/cm^2 (đường cong c) và 3 mA/cm^2 (đường cong d) (với cấu trúc hình thái được thể hiện trong Hình 1). Trước hết, có thể khẳng định rằng, các phổ SERS thu được là của tinh thể tím với các đỉnh đặc trưng tại 526, 726, 806, 916, 1175, 1298, 1377, 1391, 1535, 1587, 1622 cm^{-1} [7]. Ngoài ra, các đế SERS có dạng hoa nano cho khả năng tăng cường SERS tốt hơn hẳn so với đế SERS có dạng các hạt. Và mẫu được chế tạo với mật độ dòng 2 mA/cm^2 (ảnh SEM Hình 1c) cho khả năng tăng cường tín hiệu SERS tốt nhất (đường cong c).

Cơ chế tăng cường SERS (tán xạ Raman tăng cường bề mặt) hiệu quả cao của các AgNFs được chế tạo trong nghiên cứu này có thể được giải thích như sau: Như đã biết, sự tăng cường SERS chủ yếu được quyết định bởi sự gia tăng đáng kể của trường điện từ tại các "điểm nóng" (hot spots) trên bề mặt đế SERS [8]. Các điểm nóng này thường nằm ở những

vùng quanh các đỉnh nhọn, các điểm gồ ghề hoặc các khe hẹp giữa các hạt trên bề mặt đế. Hiệu ứng tăng cường sẽ tăng lên khi số lượng điểm nóng và mức "nóng" của chúng tăng. Mức nóng của điểm nóng sẽ tăng khi độ sắc nhọn của đỉnh hoặc độ gồ ghề tăng hoặc khi khe hẹp giữa các cấu trúc nano trở nên hẹp hơn. Trong trường hợp các AgNFs, nhờ có cấu trúc hình bông hoa với nhiều cánh hoa nhỏ, độ gồ ghề của đế SERS tăng lên, mật độ các hoa nano cũng rất dày, khoảng cách giữa các hoa lân cận nhau khá hẹp cho nên khả năng tăng cường SERS của các đế AgNFs/Si cũng sẽ mạnh hơn nhiều so với đế AgNPs/Si. Ngoài ra, với cấu trúc hình thái tốt nhất (kích thước các hoa 100-120 nm, với nhiều cánh hoa nhỏ - Hình 1c) cho nên đế SERS AgNFs/Si được chế tạo với mật độ 2 mA/cm^2 cũng cho sự tăng cường SERS tốt nhất. Đối với đế SERS AgNFs/Si được chế tạo với mật độ dòng điện 3 mA/cm^2, do kích thước các hoa lúc này tăng lên (đạt 200-250 nm), mật độ giảm, độ đồng đều cũng kém đi, dẫn đến cường độ SERS giảm đi so với mẫu ở 2 mA/cm² (như đã minh họa trên Hình 3).



Hình 4: Phổ SERS của CV với nồng độ từ 10^{-5}-10^{-11} M được hấp phụ lên các đế AgNFs@Si, được tổng hợp bằng phương pháp lắng đọng điện hóa theo cùng quy trình (12 phút, dung dịch điện ly cồn chứa 0,1 mM $AgNO_3$, 0,14 M HF, 1 mM L-AA và 1 mM PVP, mật độ dòng 2 mA/cm²)

Hình 4 là phổ SERS của CV với các nồng độ khác nhau được ghi lại bằng cách sử dụng đế SERS AgNF/Si được chế tạo với mật độ dòng tối ưu là 2 mA/cm^2. Từ đây, có thể thấy rằng, khi nồng độ tinh thể tím trong dung dịch phân tích giảm đi thì cường độ các đỉnh trên phổ SERS thu được cũng giảm dần đi và đế SERS AgNFs/Si cho phép phân tích được CV với nồng độ thấp đến 10^{-11} M.

KẾT LUẬN

Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã phát triển thành công các đế SERS dạng hoa nano bạc trên bề mặt silic bằng phương pháp lắng đọng điện hóa trong dung dịch cồn chứa bạc nitrat và HF, L-AA và PVP. Quá trình chế tạo cho phép hình thành các cấu trúc hoa nano bạc có kích thước nhỏ (khoảng 100-120 nm), đồng đều và phân bố dày đặc trên toàn bộ bề mặt silic. Kích thước hạt giảm đáng kể so với phương pháp khử hóa học và lắng đọng hóa học truyền thống đã góp phần gia tăng mật độ "điểm nóng" và cải thiện hiệu quả khuếch đại SERS. Các đế SERS thu được thể hiện khả năng tăng cường tín hiệu Raman mạnh mẽ, cho phép phát hiện thuốc diệt nấm tinh thể tím ở nồng độ cực thấp đến 10^{-11} M. Những kết quả này chứng minh rằng cấu trúc hoa nano bạc chế tạo được là một nền tảng SERS đầy tiềm năng, mở ra triển vọng ứng dụng trong phát hiện nhanh các chất ô nhiễm môi trường, dư lượng hóa chất nông nghiệp và các phân tử sinh học ở nồng độ vết.

Lời cảm ơn: Công trình này được thực hiện với sự hỗ trợ về kinh phí bởi Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam (VAST) theo đề tài mã số VAST03.04/25-26.

Tài liệu tham khảo

1. M. Yan, et al., RSC Adv., 4, 98 (2014).
2. H. Li, et al., J. Environ. Manage., 249, 109387 (2019).
3. J. Bi, Mater. Lett., 236, 398 (2019).
4. Y. Wu, et al., Food Chem., 237, 974 (2017).
5. J. Tong, et al., Polymers, 11, 619 (2019).
6. N.M. Cuong, L.T.-Q. Ngan, V.T. Thu, C.T. Anh, D. T. Cao, RSC Adv., 12, 11583 (2022).
7. D.T. Cao, L.T.-Q. Ngan, RSC Adv., 10, 40940 (2020).
8. M.V. Canamares, C. Chenal, R.L. Birke, J.R. Lombardi, J. Phys. Chem. C, 112, 20295 (2008).

HIỆN TƯỢNG CỘNG HƯỞNG PLASMON TAMM TRONG CẤU TRÚC TINH THỂ QUANG TỬ SILIC XỐP PHỦ MÀNG KIM LOẠI

Nguyễn Thúy Vân[1,2,3,*], Hoàng Mạnh Trung[2], Phạm Văn Hội[1,2], Phạm Thanh Bình[1], Vũ Đức Chính[1], Nguyễn Hải Yến[1], Trần Thị Châm[1], Trần Thị Phương[4], Đỗ Thùy Chi[4]

[1]Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, Số 18 Hoàng Quốc Việt, Nghĩa Đô, Hà Nội
[2]Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam,
Số 18 Hoàng Quốc Việt, Nghĩa Đô, Hà Nội
[3]Trường Điện-Điện tử, Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội, Số 298 Cầu Diễn, Tây Tựu, Hà Nội
[4]Trường Đại học Sư phạm, Đại học Thái Nguyên, Số 20 Lương Ngọc Quyến, Phan Đình Phùng, Thái Nguyên

*Email: vannt@ims.vast.ac.vn

Tóm tắt:

Hiện tượng cộng hưởng Tamm plasmon (TP) là trạng thái sóng bề mặt xuất hiện tại giao diện giữa lớp kim loại và tinh thể quang học (photonic crystal - PC). Khác với cộng hưởng plasmon bề mặt thông thường, cộng hưởng TP có thể được kích thích ở mọi góc tới và với cả hai phân cực ánh sáng mà không cần sử dụng các thiết bị ghép nối phức tạp. Trong nghiên cứu này, chúng tôi thiết kế cấu trúc tinh thể quang học một chiều silic xốp phủ lớp vàng mỏng và khảo sát các điều kiện tồn tại của cộng hưởng TP thông qua phương pháp ma trận truyền (transfer matrix method - TMM) và định lý Bloch cho cấu trúc tuần hoàn. Kết quả cho thấy độ dày lớp kim loại và số chu kỳ của tinh thể quang học đóng vai trò quan trọng ảnh hưởng đến cường độ và vị trí của cộng hưởng TP.

Từ khóa: Tamm plasmon (TP), tinh thể quang tử 1D, silic xốp, màng kim loại vàng

GIỚI THIỆU

Các sóng bề mặt, đặc biệt là cộng hưởng plasmon bề mặt (SPR), đã thu hút nhiều nghiên cứu nhờ khả năng vì khả năng giam giữ và điều khiển ánh sáng tại giao diện giữa môi trường điện môi và kim loại [1, 2]. Cộng hưởng SPR đã được ứng dụng rộng rãi trong các lĩnh vực như cảm biến quang học [3, 4], truyền thông quang học [5] và thu năng lượng [6]. Tuy nhiên, SPR truyền thống vẫn tồn tại hạn chế lớn là phụ thuộc vào góc tới và trạng thái phân cực của ánh sáng, thường yêu cầu các phần tử liên kết bổ sung như lăng kính hoặc cách tử để đạt được sự kích thích hiệu quả [7, 8]. Những thành phần này thường cồng kềnh, gây khó khăn cho việc triển khai trong phòng thí nghiệm.

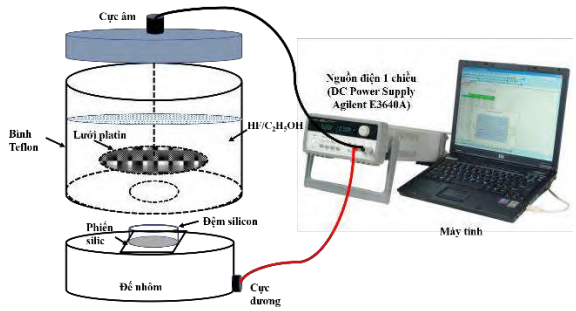
Cộng hưởng plasmon Tamm (TP) cung cấp một sự thay thế bằng cách vượt qua các hạn chế này. Được giới thiệu lần đầu tiên bởi Tamm trong nghiên cứu về các trạng thái điện tử, TP đại diện cho các trạng thái liên kết bề mặt có thể xuất hiện tại giao diện giữa kim loại và cấu trúc tinh thể quang tử (PC) [9]. Khác với SPR truyền thống, cộng hưởng TP có thể được kích thích ở các góc tới tùy ý và cho cả phân cực s và p, loại bỏ sự cần thiết của các cơ chế liên kết phức tạp. Đặc điểm độc đáo này làm cho TP rất hấp dẫn cho các ứng dụng yêu cầu điều khiển ánh sáng mạnh mẽ và linh hoạt trên bề mặt, đặc biệt là trong các thiết bị quang học tích hợp.

Trong nghiên cứu này, chúng tôi đề xuất và phân tích một cấu trúc bao gồm cấu trúc tinh thể quang tử làm bằng vật liệu silic xốp (PSi-PC) được phủ một lớp vàng để khảo sát các điều kiện cần thiết cho sự hình thành cộng hưởng TP. Bằng cách sử dụng Định lý Bloch, điều khiển các cấu trúc chu kỳ, kết hợp với phương pháp ma trận chuyển (TMM), chúng tôi nghiên cứu hành vi của các mode TP liên quan đến các tham số cấu trúc như độ dày của lớp vàng và số chu kỳ cùng với tỷ lệ chỉ số khúc xạ của các lớp trong tinh thể quang học. Kết quả của chúng tôi cho thấy các tham số này đóng vai trò quan trọng trong việc xác định sự tồn tại và cường độ của cộng hưởng TP. Công trình này cung cấp một sự hiểu biết sâu hơn về các yếu tố ảnh hưởng đến sự hình thành TP và đưa ra những cái nhìn về việc thiết kế các thiết bị quang học hiệu quả hơn dựa trên hiện tượng cộng hưởng TP.

THỰC NGHIỆM

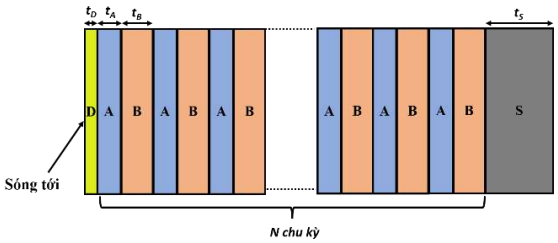
Cấu trúc tinh thể quang tử 1D silic xốp (PSi-PC) được chế tạo thông qua quá trình anot hóa sử dụng tấm silic loại p^+ pha tạp boron với điện trở suất thấp từ 0,001-0,003 Ω·cm, định hướng tinh thể (100). Các mẫu silic được cắt với kích thước 1,5×1,5 cm. Quá trình ăn mòn được thực hiện trong bình Teflon với nguồn điện DC lập trình được (Agilent E3640A); một lưới platin được sử dụng làm điện cực catốt và tấm silic đóng vai trò anốt, minh họa

trong Hình 1 [10]. Tất cả các mẫu PSi-PC 1D trong nghiên cứu này được chuẩn bị với cặp mật độ dòng điện 15 mA/cm^2 và 50 mA/cm^2 tương ứng với lớp chiết suất cao (n_H) và chiết suất thấp (n_L), chu kỳ 12, sử dụng dung dịch điện phân ăn mòn là hỗn hợp HF:cồn theo tỉ lệ 1:2 về thể tích.



Hình 1: Sơ đồ ăn mòn điện hóa chế tạo cấu trúc tinh thể quang tử 1D silic xốp

MÔ HÌNH CẤU TRÚC VÀ PHƯƠNG PHÁP LÝ THUYẾT



Hình 2: Sơ đồ khối của tinh thể quang tử một chiều bán vô hạn với một lớp màng kim loại phủ trên bề mặt

Cấu trúc tinh thể quang tử một chiều (PC-1D) vô hạn với một lớp vàng phủ trên bề mặt được thể hiện trên sơ đồ Hình 2. Cấu trúc PC-1D nhiều lớp tuần hoàn gồm các lớp A (chiết suất cao) và B (chiết suất thấp). Chiết suất và độ dày của các lớp A và B lần lượt là n_A, d_A và n_B, d_B. Chu kỳ của cấu trúc PC-1D là $N = d_A + d_B$. Lớp D là kim loại có hằng số điện môi được cho bởi [11]:

$$\varepsilon_D = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma)} \tag{1}$$

trong đó: ε_1 and ε_2 biểu diễn phần thực và phần ảo của hằng số điện môi. ω_p là tần số plasma của kim loại và γ là hằng số suy giảm hiệu dụng liên quan đến suy hao. Giá trị của ε_D là âm khi $\omega < \omega_p$.

Trong nghiên cứu này, chúng tôi khảo sát các phương trình cơ bản dùng để xác định hệ số phản xạ quang học của sóng điện từ (EM) tới trên cấu trúc được đề xuất. Sự lan truyền của sóng EM qua cấu trúc tuần hoàn được phân tích bằng phương pháp ma trận truyền (TMM) [12]. TMM là phương pháp đáng tin cậy để nghiên cứu và xử lý sự lan truyền sóng trong mạng tinh thể tuần hoàn 1D [13, 14]. Nó hoàn toàn dựa trên phương trình Maxwell và nghiệm của chúng qua từng lớp (j) hoặc các ô cơ bản lặp lại của mạng tinh thể có hằng số (N).

Để mô tả các đặc trưng phản xạ hay truyền qua của cấu trúc PC-1D/Au, chúng tôi biểu diễn các hệ số phản xạ và truyền qua phức dưới dạng các biên độ phức U của sóng tới U_I, phản xạ U_R, truyền qua U_T và truyền ngược lại U_B. Các biên độ này được liên hệ với nhau thông qua ma trận truyền tổng quát **M**. Ma trận **M** đóng vai trò liên kết các biên độ sóng tới và sóng đi [15]:

$$\begin{bmatrix} U_I^{(0)} \\ U_R^{(0)} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} M_{11} & M_{12} \\ M_{21} & M_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} U_T^{(N+1)} \\ U_B^{(N+1)} \end{bmatrix} \tag{2}$$

trong đó:

$$\mathrm{M} = \mathrm{D}_0^{-1} \left[\prod_{j=1}^{N} \mathrm{D}_j \mathrm{P}_j \mathrm{D}_j^{-1}, \right] \mathrm{D}_{N+1} \tag{3}$$

với: D_j là ma trận động, P_j là ma trận truyền [15], các chỉ số 0 và N+1 lần lượt chỉ môi trường bán vô hạn đầu tiên và cuối cùng. Trong phương trình (3), các ma trận động được cho bởi:

$$\mathrm{D}_j = \begin{cases} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ k_j & -k_j \end{pmatrix} \text{ for s wave,} \\ \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ \frac{k_j}{n_j^2} & -\frac{k_j}{n_j^2} \end{pmatrix} \text{ for p wave,} \end{cases} \tag{4}$$

trong đó: k_j là vector sóng Block và θ_j là góc tới trong mỗi lớp:

$$k_j = \left[\left(n_j \frac{\omega}{c} \right)^2 - \left(n_0 \frac{\omega}{c} \sin\theta_j \right)^2 \right]^{1/2} \tag{5}$$

Tương tự, các ma trận truyền được cho bởi:

$$\mathrm{P}_j = \begin{pmatrix} e^{ik_j t_j} & 0 \\ 0 & e^{-ik_j t_j} \end{pmatrix} \tag{6}$$

trong đó: t_j là độ dày của lớp thứ j.

Hệ số phản xạ phức được biểu diễn bằng các phần tử của ma trận truyền tổng quát:

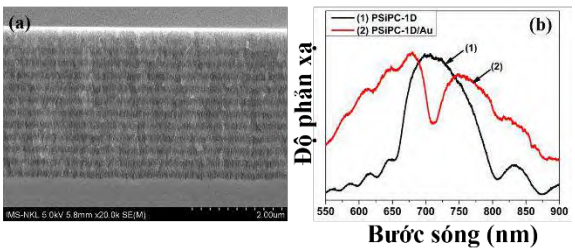
$$r = \frac{M_{21}}{M_{11}}, \quad (7)$$

và độ phản xạ ***R*** được cho bởi:

$$R = |r|^2 \quad (8)$$

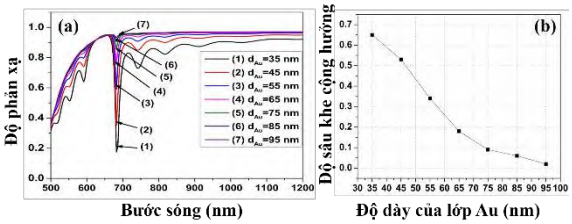
KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Hình 3a minh họa ảnh SEM mặt cắt ngang của cấu trúc tinh thể quang tử 1D được phủ lớp Au sử dụng phương pháp phún xạ với công suất 30 W thời gian 50 s. Độ dày của lớp Au thu được khoảng 35 nm. Cấu trúc PSiPC-1D được chế tạo với số lượng 12 cặp lớp được quan sát rõ qua ảnh SEM. Hình 3b biểu diễn phổ phản xạ của cấu trúc PSiPC-1D và PSiPC-1D/Au. Cộng hưởng Tamm xuất hiện tại bước sóng 700 nm với hệ số phẩm chất Q = 26,3.



Hình 3: (a) Ảnh SEM mặt cắt ngang của cấu trúc PSiPC-1D phủ màng Au; (b) phổ phản xạ của cấu trúc PSiPC-1D trước và sau phủ màng Au

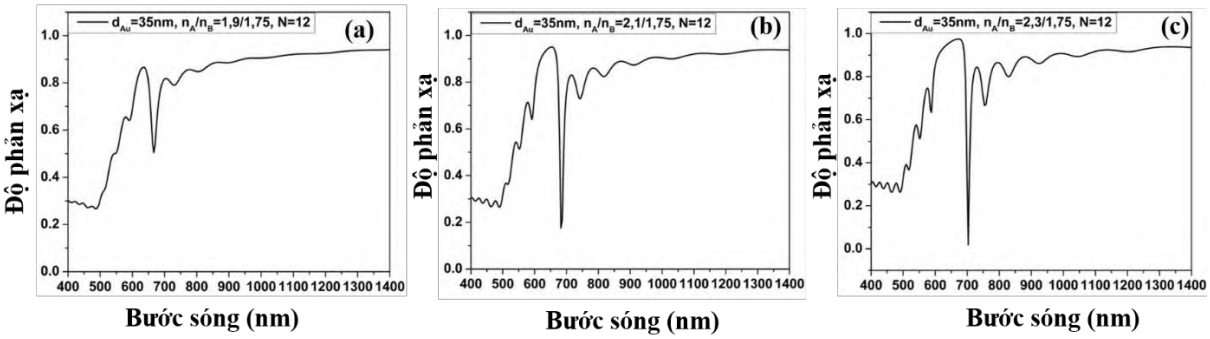
Hình 4a biểu diễn phổ phản xạ của cấu trúc PC-1D được phủ màng Au với độ dày thay đổi từ 35-95 nm. Khi độ dày của lớp Au tăng lên thì độ sâu của khe giảm và khi độ dày của lớp Au đạt 95 nm thì đỉnh cộng hưởng gần như không xuất hiện, lúc này cấu trúc được coi như một gương phản xạ toàn phần. Hình 4b thể hiện sự phụ thuộc của độ sâu cộng hưởng vào độ dày của lớp Au.



Hình 4: (a) Phổ phản xạ của cấu trúc PC-1D/Au với độ dày lớp vàng thay đổi; (b) Sự phụ thuộc độ sâu khe cộng hưởng phổ phản xạ của cấu trúc PSiPC-1D trước và sau phủ màng Au

Đối với các lớp Au mỏng hơn như d_{Au} = 35 nm và d_{Au} = 45 nm, độ sâu khe của cộng hưởng sắc nét biểu thị cộng hưởng plasmon mạnh. Khi bề dày lớp Au tăng (ví dụ: 75 nm, 80 nm, 85 nm), độ sâu của điểm lõm giảm, cho thấy cộng hưởng trở nên yếu hơn hoặc bị suy giảm nhiều hơn so với các lớp Au mỏng.

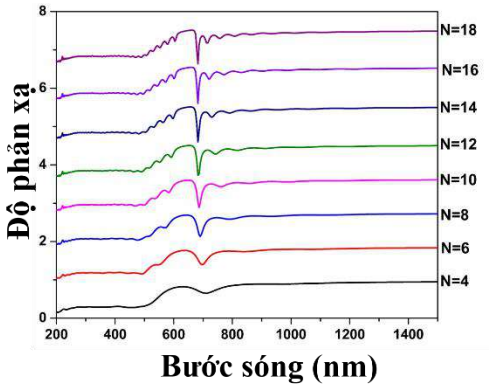
Tỷ số chiết suất của cặp lớp trong PC-1D (n_A/n_B) ảnh hưởng lớn đến cộng hưởng plasmon của cấu trúc PC-1D/Au**.** Sự tương phản lớn hơn giữa các chiết suất dẫn đến độ phản xạ cao hơn do sự phản xạ mạnh tại mỗi bề mặt. Sự tương phản này cũng ảnh hưởng đến độ rộng và vị trí của khe năng lượng quang tử (PBG), nơi cộng hưởng TP được quan sát. Độ tương phản thấp hơn làm giảm độ phản xạ và thu hẹp PBG, từ đó làm suy yếu các hiệu ứng plasmonic. Hiệu ứng này có thể được quan sát trong Hình 5 với phổ phản xạ của ba PC-1D với tỉ lệ n_A/n_B khác nhau là 1,9/1,75; 2,1/1,75 và 2,3/1,75 tương ứng với các hệ số Q lần lượt là 27,97; 35,41 và 43,23, tương ứng với các tỉ lệ chỉ số khúc xạ: nA/nB = 1,9/1,75; nA/nB = 2,1/1,75; nA/nB = 2,3/1,75. Cũng có thể quan sát thấy rằng biên dải trở nên sắc nét và sâu hơn khi tỉ lệ này tăng.



Hình 5: Phổ phản xạ của các cấu trúc PC-1D/Au với độ dày của lớp Au là 35 nm, chu kỳ N = 12 tại bước sóng 700 m. Tỷ số n_A/n_B lần lượt là a) 1,9/1,75, b) 2,1/1,75 và c) 2,3/1,75

Số chu kỳ (N) của cấu trúc PC-1D ảnh hưởng đáng kể đến phổ phản xạ như thể hiện trong Hình 5. Việc tăng số cặp lớp làm tăng độ phản xạ trong PBG, nhờ đó cải thiện khả năng giam giữ ánh sáng và

củng cố cộng hưởng plasmon Tamm. Số cặp ít hơn dẫn đến độ phản xạ thấp hơn và PBG hẹp hơn, điều này có thể làm suy yếu hoặc triệt tiêu hiệu ứng cộng hưởng plasmon.



Hình 6: Phổ phản xạ của các cấu trúc PC-1D/Au với độ dày của lớp Au là 35 nm, chu kỳ N = 12 tại bước sóng 700 m. Tỷ số n_A/n_B

Bảng 1 cho thấy ảnh hưởng của số cặp lớp trong cấu trúc PC-1D lên hệ số Q và độ sâu của khe cộng hưởng. Khi số chu kỳ tăng, hệ số Q tăng đáng kể. Tuy nhiên, khi N vượt quá 14, hệ số Q không còn tăng nữa vì nó tiến gần đến một giá trị giới hạn.

Bảng 1: Sự phụ thuộc của độ sâu khe cộng hưởng vào độ dày của lớp Au

Số chu kỳ của PC-1D	Hệ số Q	Độ sâu của cộng hưởng plasmon Tamm
4	9,065	0,16
6	16,273	0,34
8	27,232	0,48
10	39,2	0,61
12	45,08	0,643
14	53,08	0,777
16	54,92	0,791
18	67,33	0,728

KẾT LUẬN

Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã chế tạo thành công cấu trúc tinh thể quang tử 1D có phủ màng Au và chứng minh sự tồn tại của cộng hưởng plasmon Tamm trong cấu trúc này. Dựa trên phân tích lý thuyết theo Định lý Bloch và phương pháp ma trận truyền (TMM), chúng tôi đã khảo sát một số tham số cấu trúc, bao gồm tỉ lệ chiết suất của PC-1D, số chu kỳ của tinh thể quang tử và độ dày của lớp vàng nano, để đánh giá ảnh hưởng của chúng đến các đặc tính cộng hưởng.

Lời cảm ơn: Công trình này được thực hiện với sự hỗ trợ về tài chính của Đề tài KHCN thuộc các hướng KHCN ưu tiên cấp Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam (VAST), mã số: VAST03.07/23-24.

Tài liệu tham khảo

1. F.B.K. Eddin, et al., Adv. Mater. Technol., 10, 14, 2500536 (2025).
2. V.R. Kumar, et al., Cancers (Basel), 15, 23, 5607 (2023).
3. R.D'Agata, N. Bellassai, G. Spoto, Talanta, 266, 125033 (2024).
4. J.F. Giarola, M.-C. Estevez, L. M. Lechuga, TrAC Trends Anal. Chem., 176, 117763 (2024).
5. Y. Guo, et al., Opt. Laser Technol., 123, 105922 (2020).
6. J.-D. Chen, et al., Nat. Commun., 16, 1, 3829 (2025).
7. V.Y. Reshetnyak, I.P. Pinkevych, M.E. McConney, T. J. Bunning, D. R. Evans, Crystals, 15, 2, 138 (2025).
8. C. Kar, S. Jena, D.V. Udupa, K.D. Rao, Opt. Laser Technol., 159, 108928 (2023).
9. S. Normani, et al., ACS Appl. Mater. Interfaces, 15, 23, 27750–27758 (2023).
10. T.V. Nguyen, et al., Phys. Status Solidi, 219, 18, 2200128 (2022).
11. Y. Zhu, W. Hu, Y. Fang, Opto-Electron. Rev., 21, 3, 338–343 (2013).
12. M.M. Abadla, H.A. Elsayed, A. Mehaney, Phys. E: Low-Dimens. Syst. Nanostruct., 119, 114020 (2020).
13. J. Haberko, L.S. Froufe-Pérez, F. Scheffold, Nat. Commun., 11, 1, 4867 (2020).
14. M. Shaban, A.M. Ahmed, E. Abdel-Rahman, H. Hamdy, Sci. Rep., 7, 1, 41983 (2017).
15. P. Yeh, Optical Waves in Layered Media, 2nd Ed., John Wiley & Sons, New York (1988).

NONLINEAR OPTICAL FIBER WITH SINGLE-CORE, EIGHT-RODS STRUCTURE FOR MID-INFRARED SUPERCONTINUUM GENERATION

Nguyen Que Anh, Vu Duc Lan, Le Van Hieu, Tu Thi Tram Anh, Nguyen Phuoc Trung Hoa*

Faculty of Materials Science and Technology (MST), University of Science, VNU-HCM, Ho Chi Minh City

*Email: npthoa@hcmus.edu.vn

Abstract:

The mid-infrared (MIR) region (2-20 μm) is of great interest because many molecules exhibit characteristic absorption bands in this range, enabling applications in environmental monitoring, biomedicine, and spectroscopy. Nonlinear optical fibers provide a promising approach to dispersion control and supercontinuum (SC) generation in the MIR. We propose a chalcogenide fiber design consisting of an As_2Se_3 core, eight symmetrically arranged As_2S_5 rods, and an $AsSe_2$ cladding. The refractive index contrast among the three materials enables effective energy confinement and dispersion control. By varying structural parameters such as core diameter, rod diameter, and rod distance, the fiber can achieve normal dispersion and support broadband SC generation. Simulations demonstrate SC spanning 2.4-14.5 μm under different pump conditions. This design shows strong potential for compact MIR light sources, molecular sensing, and advanced spectroscopic techniques.

Keywords: Chalcogenide glass, nonlinear optical fibers, supercontinuum generation.

INTRODUCTION

Mid-infrared (MIR) supercontinuum (SC) generation has attracted significant interest in recent years due to its wide range of applications in spectroscopy [1], imaging [2], and remote sensing, particularly for detecting hazardous chemicals [3], since this spectral region coincides with absorption lines of many key molecules such as CO_2, HCl, CH_4, and O_3 [4]. To advance these applications, it is crucial to extend SC coverage deeper into the MIR region and provide a coherent broadband source.

Various soft-glass fibers like fluoride [5], tellurite [6], and chalcogenide [7] glasses have been studied for MIR supercontinuum generation. Fluoride and tellurite work below 5.5 μm, while chalcogenides offer broader transparency (> 20 μm) and much higher nonlinearity than silica [8, 9]. These glasses, particularly sulfur- and selenium-based, have been studied since the 1960s [10] and are highly suitable for pumping at 6-10 μm, as their zero-dispersion wavelengths above 5 μm enhance SC broadening through soliton dynamics [7]. Recent chalcogenide fibers such as As_2S_3, As_2Se_3, GeAsSe, and GeAsTeSe can generate SC spectra up to 16 μm [11].

We introduce an all-solid microstructured fiber (ASMOF) of three chalcogenide glasses with a single-core, eight-rod design, providing excellent dispersion control. Unlike air-hole fibers, it offers low-loss broadband transmission and simpler fabrication, making it ideal for environmental sensing and high-power lasers [7]. Simulations further confirm its strong potential for generating high-quality MIR supercontinuum light.

EXPERIMENTS

In this study, we use COMSOL Multiphysics® to design a single-core, eight-rod chalcogenide fiber and MATLAB to model supercontinuum broadening based on the generalized nonlinear Schrödinger equation [12].

Fiber design

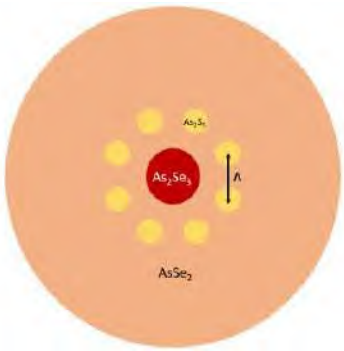


Figure 1: The design of the chalcogenide ASMOF, Λ is the rod distance

The proposed fiber (Figure 1) is an all-solid microstructured design with a central As_2Se_3 core surrounded by eight As_2S_5 rods in an $AsSe_2$ cladding. These three chalcogenide glasses were selected for their thermo-mechanical compatibility, refractive index contrast, and high MIR

transmission (Figure 2), ensuring both effective guidance and stable fabrication.

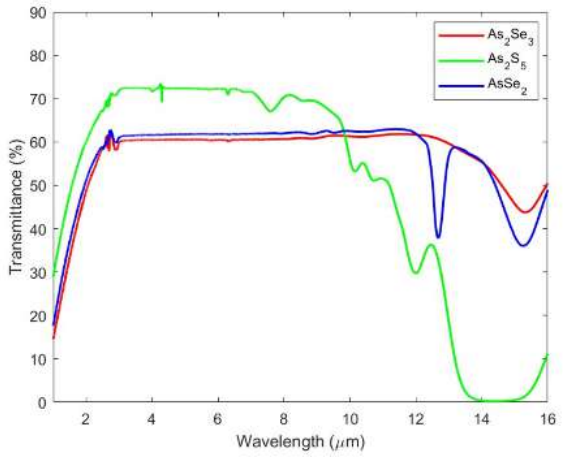


Figure 2: The glass transmittance of As_2Se_3, As_2S_5 and $AsSe_2$

Figure 3 shows the refractive index of the glasses. At 3 µm, the difference in refractive index between As_2Se_3 and $AsSe_2$ is 0.072, while between As_2Se_3 and As_2S_5 it is much larger, 0.543. This big difference helps control the fiber's chromatic dispersion effectively.

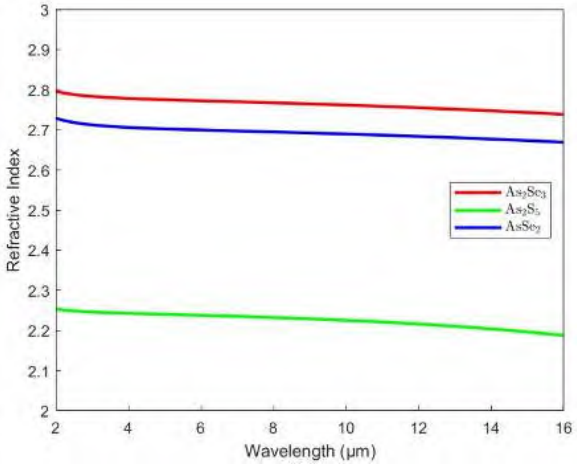


Figure 3: The refractive index dispersion of As_2Se_3, As_2S_5 and $AsSe_2$

Figure 4 shows that these materials have zero-dispersion wavelengths of about 5-7 µm. By adjusting the fiber design, the ZDW can be shifted to shorter wavelengths or shaped into an all-normal profile, which is the goal of this study. Dispersion was calculated using the finite element method with commercial software.

The fiber was designed to provide an all-normal dispersion profile with low absolute dispersion, enabling efficient supercontinuum (SC) broadening. We conducted extensive simulations by varying parameters such as core diameter, rod diameter and rod distance. Compared with step-index fibers [7], the single-core, eight-rod chalcogenide design showed markedly better dispersion.

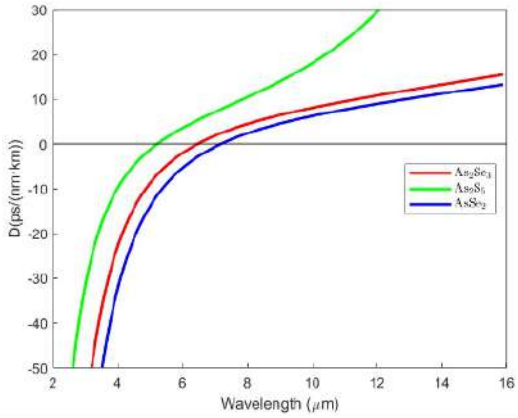


Figure 4: The material dispersion of As_2Se_3, As_2S_5 and $AsSe_2$

Numerical model (SCG simulation)

This section presents the SCG methodology in chalcogenide all-solid fibers, modeled using the generalized nonlinear Schrödinger equation in the frequency domain with input noise included:

$$\frac{\partial \widetilde{A'}}{\partial z} = \begin{bmatrix} i\bar{\gamma}(\omega)\exp\left(-\hat{L}(\omega)z\right)F \\ \left\{\bar{A}(z,T)\int_{-\infty}^{+\infty} R(T')|\bar{A}(z,T-T')|^2 dT'\right\} \end{bmatrix} \quad (1)$$

In this context, the parameter z denotes the propagation distance, while the frequency-domain field $\widetilde{A'}(z,\omega)$ represents the complex spectral envelope of the electric field:

$$\bar{A}(z,T) = F^{-1}\left\{\frac{\tilde{A}(z,\omega)}{A_{eff}^{\frac{1}{4}}(\omega)}\right\} \quad (2)$$

F and F^{-1} denote the Fourier transform and its inverse, respectively. T represents the time in the co-moving frame at the group velocity of the reference wavelength, and $A_{eff}(\omega)$ is the effective mode area.

The linear operator, which includes both dispersion and loss effects, is given by [13]:

$$\hat{L}(\omega) = i(\beta(\omega) - \beta(\omega_0) - \beta_1(\omega_0)[\omega - \omega_0]) - \frac{\alpha}{2} \quad (3)$$

β represents the propagation constant, β_1 denotes the inverse of the group velocity, and α encapsulates both intrinsic material loss and

confinement loss. The change of variable is formulated as:

$$\widetilde{A'}(z,\omega) = \tilde{A}(z,\omega)\exp(-\hat{L}(\omega)z) \quad (4)$$

The nonlinear coefficient in this equation is formally defined as:

$$\bar{\gamma}(\omega) = \frac{n_2 n_0 \omega}{c n_{eff} A_{eff}^{\frac{1}{4}}} \quad (5)$$

n_2 denotes the nonlinear refractive index, n_{eff} represents the frequency-dependent effective index of the guided mode, n_0 is the linear refractive index at the wavelength where n_2 is determined, and c is the speed of light in a vacuum. The wavelength dependence of β, n_{eff}, and A_{eff} was computed using COMSOL Multiphysics® program.

Each material exhibits a distinct Raman response function. The Raman response function R(t) is modeled as:

$$R(t) = (1-f_R)\delta(t) + f_R \frac{\tau_1^2+\tau_2^2}{\tau_1\tau_2^2}\exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right)\sin\left(\frac{t}{\tau_1}\right)\theta(t) \quad (6)$$

With parameter $f_R = 0.115$, $\tau_1 = 23.1$ fs, $\tau_2 = 195$ fs, Θ(t) is the Heaviside step function, enforcing causality, while δ(t) is the Dirac delta function, capturing the instantaneous electronic response [14]. The equation is solved numerically to track pulse evolution along the fiber.

Coherence is evaluated by the first-order coherence degree g_{12} averaged over multiple runs with random noise [13]:

$$g_{12}^{(1)}(\lambda, t_1 - t_2) = \left|\frac{E_1^*(\lambda,t_1)E_2(\lambda,t_2)}{\sqrt{|E_1(\lambda,t_1)|^2|E_2(\lambda,t_2)|^2}}\right| \quad (7)$$

where E is the electric field intensity and $\tau = t_1 - t_2$.

RESULT AND DISCUSSION

After varying the structural parameters, the optimal design was found with a 9.3 µm core, 6.0 µm rods, and 12.25 µm distance (Λ = 12.25 µm). This configuration shows the flattest dispersion curve (D = -2.20 ps/km/nm), entirely in the all-normal regime (Figure 5), making it the most suitable for further study of supercontinuum broadening.

In the all-normal dispersion regime, an ultra-flat dispersion profile minimizes pulse distortion and reduces sensitivity to noise. This limits temporal broadening of the input pulse, enabling more efficient nonlinear effects such as self-phase modulation (SPM) and optical wave breaking (OWB), which can produce spectral broadening exceeding an octave [15]. Pumping in the normal dispersion domain also lowers noise sensitivity, resulting in smoother spectral and temporal outputs and preserving ultrashort pulse coherence. Consequently, low and flat dispersion combined with normal dispersion pumping can generate ultrabroadband, highly coherent supercontinuum spectra that were once achievable only with anomalous dispersion pumping [16].

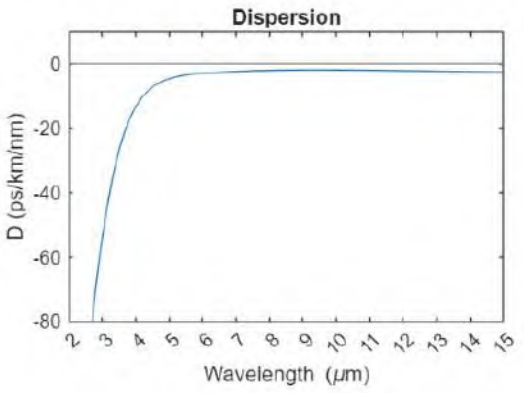


Figure 5: Calculated chromatic dispersion D (ps/km/nm) as a function of the wavelength for chalcogenide fiber

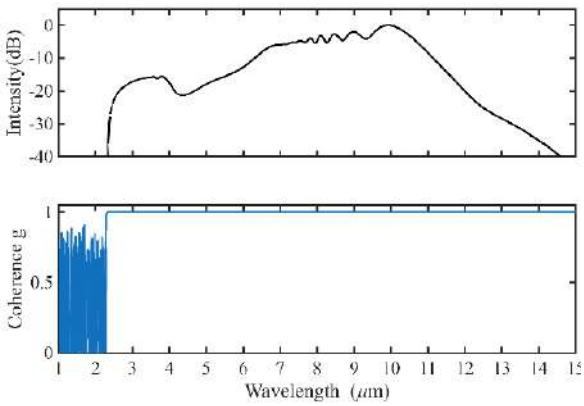


Figure 6: The output spectral signal and coherence spectrum at wavelengths 8.0 µm under all-normal dispersion with a peak power of 50 kW

Figure 6 shows the SC broadening results for the chalcogenide fiber with a 9.3 µm core, 6.0 µm rods, and 12.25 µm rod distance. With an 8.0 µm pump at 50 kW peak power, the spectrum extends from 2.4 to 14.5 µm with evenly distributed intensity and good flatness. The broadening is symmetric toward shorter and longer wavelengths, and coherence is well preserved. These results confirm that all-normal dispersion fibers have strong potential for high-quality supercontinuum generation.

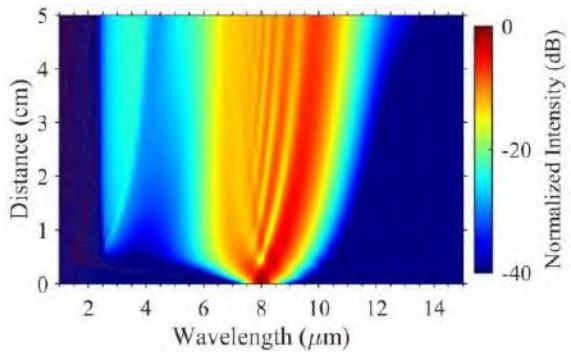


Figure 7: Spectral evolution of the chalcogenide ASMOF fiber

Figure 7 shows the spectral evolution along the fiber. In the first few millimeters (about 5 mm), self-phase modulation (SPM) broadens the spectrum toward shorter and longer wavelengths. Cross-phase modulation (XPM) then redistributes energy among components, producing a smoother, flatter profile. The SC bandwidth reaches its maximum at about 3.0 cm, with little change beyond this point, extending from 2.4 to 14.5 µm. SPM and optical wave breaking (OWB) are identified as the main broadening mechanisms [8].

CONCLUSION

Ultrafast fiber lasers have enabled new advances in science and technology. All-solid microstructured optical fibers (ASMOFs) made from chalcogenide glass are a promising platform for generating ultrashort, broadband, and stable pulses. The fiber studied here uses a simple single-core, eight-rod design that eases fabrication, allows dispersion control, and offers structural flexibility. Simulations show flat and coherent supercontinuum spectra from 2.4-14.5 µm at 50 kW pump power. Despite the high peak power requirement, the results confirm that ASMOFs are highly effective for mid-infrared supercontinuum generation and can outperform conventional fiber sources for advanced ultrafast laser systems.

Acknowledgement: This research is funded by Vietnam National Foundation for Science and Technology Development (NAFOSTED) under grant number 103.03-2023.69.

References

1. F. Borondics, et al., Optica, 5, 4, 378-381 (2018).
2. N.I. Mohammed, et al., Appl. Opt., 55, 7, 1584-1602 (2016).
3. J.K. Eslami, et al., Opt. Express, 27, 17, 24469-24480 (2019).
4. O. Henderson-Sapir, et al., IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron., 23, 3, 6-14 (2017).
5. G. Qin, et al., Appl. Phys. Lett., 95, 161103 (2009).
6. N.P.T. Hoa, et al., Appl. Phys. Express, 12 (2019).
7. N.P.T. Hoa, et al., Opt. Express, 28, 17539-17555 (2020).
8. S. Dai, et al., Appl. Sci., 8, 707 (2018).
9. S.T. Singh, S.R. Kumar, Prog. Quantum Electron., 78, 100342 (2021).
10. N.S. Kapany, R. J. Simms, Infrared Phys., 5, 2, 69-80 (1965).
11. C. Tonglei, et al., Opt. Lett., 41, 9, 2117-2120 (2016).
12. G. Agrawal, Chapter 2: Pulse Propagation in Fibers, Optics and Photonics, 27-56 (2013).
13. J.M. Dudley, J. R. Taylor (eds.), Supercontinuum Generation in Optical Fibers, Cambridge Univ. Press (2010).
14. U. Bora, S. Maksim, Opt. Express, 18, 8, 8647-8659 (2010).
15. P.K. Thu, V.D. Lan, H.N.P. Trung, O. Yasutake, Results Opt., 13, 100576 (2023).
16. A. Christian, et al., J. Opt. Soc. Am. B, 29, 4, 635-645 (2012).

CHẾ TẠO VẬT LIỆU NANO $MgFe_2O_4$ BẰNG PHƯƠNG PHÁP SOL-GEL: NGHIÊN CỨU ẢNH HƯỞNG CỦA NHIỆT ĐỘ NUNG Ủ TỚI SỰ THAY ĐỔI HÌNH THÁI HỌC, CẤU TRÚC VÀ TÍNH CHẤT QUANG

Nguyễn Bá Khương[1], Dương Việt Dũng[2], Đỗ Danh Bích[1], Đặng Phương Nam[1], Nguyễn Thị Phương Ly[1], Vũ Thị Bích[3], Nguyễn Tiến Đại[3], Phạm Duy Long[4], Nguyễn Thế Anh[5], Nguyễn Cao Khang[1,*]

[1]Khoa Vật lí, Trường Đại học Sư Phạm Hà Nội, Số 136 Xuân Thủy, Cầu Giấy, Hà Nội
[2]Khoa hóa học, Trường Đại học Sư Phạm Hà Nội, Số 136 Xuân Thủy, Cầu Giấy, Hà Nội
[3] Viện Nghiên cứu Lý thuyết và Ứng dụng, Đại học Duy Tân, Số 1 Phùng Chí Kiên, Nghĩa Đô, Hà Nội
[4]Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, Số 18 Hoàng Quốc Việt, Nghĩa Đô, Hà Nội
[5]Trường Đại học Khoa học và Công nghệ Hà Nội, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, Số 18 Hoàng Quốc Việt, Nghĩa Đô, Hà Nội

*Email: khannc@hnue.edu.vn

Tóm tắt:

Trong nghiên cứu này, vật liệu $MgFe_2O_4$ cấu trúc nano đã được tổng hợp bằng phương pháp sol-gel kết hợp ủ nhiệt từ 600-1000 °C. Đặc trưng hình thái và cấu trúc tinh thể được khảo sát thông qua kính hiển vị điện tử quét phát xạ trường (FE-SEM), nhiễu xạ điện tử tia X (XRD) và quang phổ Raman. Kết quả chỉ ra kích thước hạt nano $MgFe_2O_4$ tăng từ 40-900 nm khi nhiệt độ ủ nhiệt tăng, đồng thời cấu trúc spinel lập phương ($Fd\bar{3}m$) trở nên tinh khiết và ổn định hơn, thể hiện qua sự gia tăng kích thước tinh thể và giảm độ bán rộng đỉnh phổ (FWHM) từ 0,64 xuống 0,60 độ. Phổ Raman ghi nhận các dao động đặc trưng của tinh thể spinel, với đỉnh tại 700 cm^{-1} (A_{1g}) chiếm ưu thế. Phổ hấp thụ quang chỉ ra sự hấp thụ mạnh hánh sáng trong vùng 250-550 nm với bờ hấp thụ trong khoảng 600-700 nm, liên quan đến các chuyển mức *d-d* của ion Fe^{3+} do phối tử O^{2-} gây ra. Kết quả chứng minh vật liệu nano $MgFe_2O_4$ chế tạo có cấu trúc pha ổn định và tiềm năng ứng dụng trong các lĩnh vực như quang xúc tác, cảm biến, vật liệu điện cực âm cho pin lithium-ion và linh kiện quang điện - điện tử hiệu năng cao.

Từ khóa: Hạt nano $MgFe_2O_4$, spinel, sol-gel, biến tính nhiệt.

GIỚI THIỆU

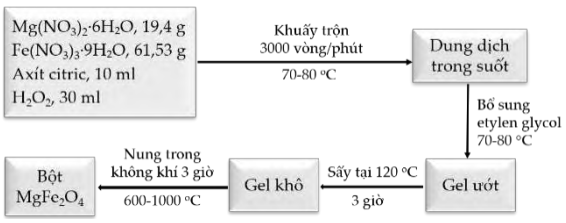
Vật liệu ferit spinel được ứng dụng rộng rãi trong lĩnh vực lưu trữ từ, hấp thụ ánh sáng điện từ, xúc tác, cảm biến, pin và siêu tụ điện nhờ một số đặc tính ưu việt như siêu thuận từ, điện trở suất cao, độ linh động hạt tải lớn, bền nhiệt và hóa học, hấp thụ tốt ánh sáng vùng khả kiến [1-2]. Trong nhóm ferit từ tính (XFe_2O_4, X = Co, Ni, Mg, Mn,…), ferit magie ($MgFe_2O_4$) nổi bật nhờ sở hữu các đặc tính từ tính độc đáo, mang lại những ưu thế đáng kể trong nhiều ứng dụng thực tiễn [1-5]. Vật liệu magie ferrit $MgFe_2O_4$ thu hút sự quan tâm đặc biệt nhờ ứng dụng rộng rãi trong các lĩnh vực như linh kiện nhớ mật độ cao, quang xúc tác, pin mặt trời, cảm biến và công nghệ từ tính [3-6]. Các hạt nano $MgFe_2O_4$ còn sở hữu đặc tính quang điện ưu việt so với vật liệu dạng khối như độ ổn định hóa học cao, diện tích bề mặt lớn, độ linh động điện tử cao, độ lệch vùng dẫn âm lớn, giúp tạo nhiều lỗ trống (h^+) có khả năng oxy hóa cao, nâng hiệu suất quang xúc tác trong vùng ánh sáng khả kiến [7-8]. Gần đây, spinel $MgFe_2O_4$ cũng được nghiên cứu ứng dụng trong chế tạo vật liệu anốt phục vụ ngành công nghiệp pin lithium-ion [9] như lưu trữ năng lượng, thiết bị điện tử di động. Đặc biệt đối với ngành công nghiệp xe điện đòi hỏi vật liệu có trọng lượng nhẹ, mật độ năng lượng cao, không gian nhỏ và hệ số dãn nở nhiệt thấp [9, 10]. Chính vì vậy vật liệu nano $MgFe_2O_4$ được chế tạo thành công bởi nhiều phương pháp khác nhau như phân hủy nhiệt kết hợp quay phủ [2], đồng kết tủa [3], nổ [5], sol-gel [1, 6, 11-13]. Trong đó, phương pháp sol-gel thực hiện ở nhiệt độ thấp giúp kiểm soát tốt kích thước và hình thái hạt nano. Ngoài ra, phương pháp này cho phép kết hợp đồng đều các thành phần khác nhau ở mức nguyên tử, tạo ra vật liệu có độ đồng nhất cao, dễ pha tạp, độ tinh khiết tốt và chi phí cạnh tranh [11-13]. Phương pháp sol-gel cũng linh hoạt trong việc tổng hợp nhiều loại cấu trúc khác nhau như màng mỏng, bột, khối xốp hay sợi nano, kết hợp với biến tính nhiệt giúp cải thiện đáng kể độ kết tinh, kiểm soát được kích thước hạt và pha tinh thể, nâng cao tính chất lý - hóa của vật liệu [13]. Ngoài ra, khi nung ủ nhiệt còn góp phần loại bỏ tạp chất hữu cơ còn sót lại sau quá trình tổng

hợp, giúp vật liệu đạt được độ kết tinh tốt và độ ổn định cao hơn, giảm mật độ khuyết tật [13-16]. Do đó trong nghiên cứu này, chúng tôi sử dụng phương pháp sol-gel, kết hợp với nung ủ nhiệt nhằm chế tạo hạt nano $MgFe_2O_4$. Trong quá trình tổng hợp vật liệu nano $MgFe_2O_4$, nhiệt độ nung được xem là một trong những yếu tố then chốt, chi phối trực tiếp đến hình thái, cấu trúc và tính chất hóa - lý của vật liệu. Việc khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ nung khác nhau trong dải từ 600-1000 °C là cần thiết nhằm xác định điều kiện công nghệ tối ưu để đạt được các đặc tính điện từ và quang mong muốn. Từ kết quả nghiên cứu, chúng tôi hướng tới một phương pháp chế tạo hệ vật liệu ferit spinel đơn giản hiệu năng cao nhằm ứng dụng trong các lĩnh vực đời sống xã hội.

THỰC NGHIỆM

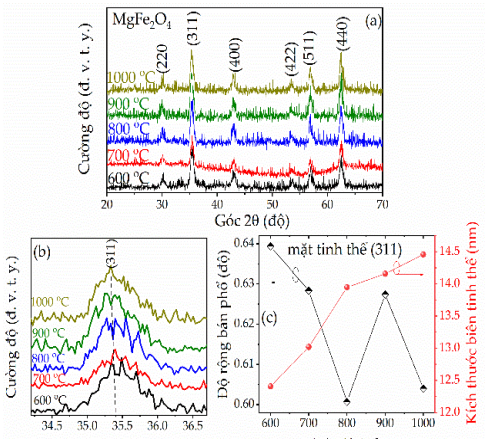
Magie nitrat hexahydrat ($Mg(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$, 98 %), sắt (III) nitrat nonahydrat ($Fe(NO_3)_3{\cdot}9H_2O$, 98,5 %) và acid citric ($C_6H_8O_4{\cdot}H_2O$, 99 %) được mua từ hãng Sigma Aldrich, Hoa Kỳ. Ethylen glycol ($C_2H_6O_2$, 99 %), etanol (C_2H_5OH, 95 %) và acetone (C_3H_6O, 99,5 %) được mua từ Công ty Samchun, Hàn Quốc.

Vật liệu $MgFe_2O_4$ cấu trúc nano được tổng hợp bằng phương pháp sol-gel từ các tiền chất và acid citric. Các muối $Mg(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$ và $Fe(NO_3)_3{\cdot}9H_2O$ được hòa tan vào dung dịch acid citric, khuấy ở 70-80 °C, sau đó thêm ethylene glycol để tạo gel. Gel ướt được sấy ở 120 °C trong 3 giờ tạo gel khô, sau đó chia nhỏ thành 5 phần và nung trong không khí ở 600 °C, 700 °C, 800 °C, 900 °C và 1000 °C, trong 3 giờ. Các mẫu sau nung được nghiền mịn để tạo bột $MgFe_2O_4$ (Hình 1).



Hình 1. Quy trình chế tạo mẫu $MgFe_2O_4$ bằng phương pháp sol-gel

Hình thái học của mẫu được phân tích bằng kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FE-SEM, S4800, Nhật Bản), cấu trúc tinh thể được khảo sát bằng nhiễu xạ tia X (XRD, PANalytical Empyrean, Cu-Kα, λ = 1,54056 Å) và quang phổ Raman (Horiba XploRA Plus, Nicolet iS10). Tính chất quang học của vật liệu được khảo sát bằng quang phổ hấp thụ phân tử ngoại khả kiến (UV-Vis, 3100B, RAYTEK, Trung Quốc).



Hình 2: Giản đồ nhiễu xạ tia X (a), Phóng đại mặt tinh thể (311) (b) và sự thay đổi độ rộng bán phổ theo nhiệt độ nung ủ, kích thước biên tinh thể của mặt tinh thể (311) (c) của vật liệu $MgFe_2O_4$ ở các nhiệt độ 600 °C, 700 °C, 800 °C, 900 °C và 1000 °C

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Cấu trúc tinh thể của vật liệu $MgFe_2O_4$ ở các nhiệt độ nung từ 600 °C, 700 °C, 800 °C, 900 °C và 1000 °C được thể hiện qua ảnh nhiễu xạ điện tử XRD (Hình 2a). Thông qua giản đồ nhiễu xạ XRD chúng ta thấy các đỉnh nhiễu xạ tại vị trí góc 2θ = 29,9°; 35,5°; 43°; 53°; 57° và 62,5° tương ứng với các mặt mạng tinh thể (220), (311), (400), (422), (511) và (440) của vật liệu spinel ferit $MgFe_2O_4$. Các mặt mạng tinh thể này phù hợp với thẻ chuẩn *JCPDS No 73 1720* [17]. Từ kết quả XRD có thể quan sát thấy rằng cường độ các đỉnh nhiễu xạ giảm dần khi nhiệt độ tăng từ 600 °C đến 800 °C và sau đó tăng trở lại khi nhiệt độ ủ tiếp tục tăng từ 900 °C đến 1000 °C. Khi nhiệt độ nung ủ tăng dần vị trí góc nhiễu xạ của mặt (311) gần như không thay đổi nhiều (Hình 2b). Trong khi đó độ rộng bán phổ (FWHM) lại giảm và đạt giá trị nhỏ nhất tại 800 °C, sau đó tiếp tục tăng lên theo nhiệt độ nung ủ (Hình 2c). Kích thước trung bình của biên miền tinh thể (D) đối với các mẫu hạt nano $MgFe_2O_4$ thay đổi theo nhiệt độ được tính theo công thức Debye Sherrer [18], phương trình (1)

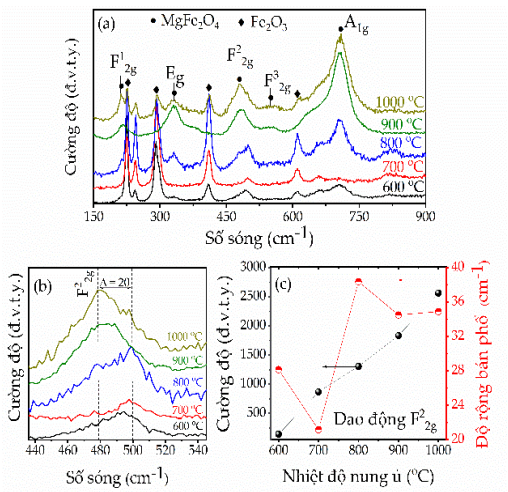
$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta}, \qquad (1)$$

trong đó: D là kích thước trung bình của biên miền tinh thể (nm); λ là bước sóng của tia X ($\lambda_{Cu\text{-}K\alpha}$ = 1.54056 Å); β là độ bán rộng phổ (FWHM, radian), θ là góc Bragg (radian).

Bảng 1: Một số thông số vật liệu $MgFe_2O_4$ được rút ra từ kết quả XRD đối với mặt tinh thể (311) ở các nhiệt độ 600 °C, 700 °C, 800 °C, 900 °C và 1000 °C

Mẫu	Nhiệt độ nung (°C)	Cường độ đỉnh (đ.v.t.y.)	FWHM (độ)	Góc 2θ (độ)	D (nm)
$MgFe_2O_4$	600	453,21	0,639	35,46	12,41
	700	349,24	0,628	35,43	13,02
	800	293,10	0.601	35,48	13,95
	900	306,04	0,627	35,38	14,16
	1000	318,74	0,604	35,39	14,46

Kích thước tinh thể cũng tăng từ 12,41 nm đến 14,46 nm theo nhiệt độ nung ủ. Điều này cho thấy vật liệu kết tinh tốt tại nhiệt độ nung ủ cao do các tinh thể phát triển mạnh dẫn tới biên hạt tinh thể phát triển và mở rộng. Chi tiết các tham số tính toán của vật liệu từ kết quả nhiễu xạ XRD đối với mặt (311) được chỉ ra trong Bảng 1.

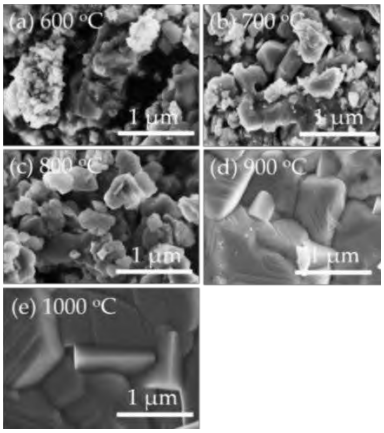


Hình 3: Phổ tán xạ Raman của mẫu $MgFe_2O_4$ theo nhiệt độ nung ủ khác nhau (a), phóng đại mode dao động (b) và tính toán cường độ, độ rộng bán phổ tại vị trí 478 cm^{-1} (F^2_{2g}) (c)

Phổ Raman của các mẫu nano $MgFe_2O_4$ (Hình 3) theo nhiệt độ ủ khác nhau nhận được 5 dao động đặc trưng của cấu trúc spinel lập phương (A_{1g}, E_g và $3F_{2g}$). Theo lý thuyết, spinel $MgFe_2O_4$ thuộc nhóm không gian $Fd\bar{3}m$, vật liệu tồn tại 42 dao động tại $k = 0$, trong đó có 3 dao động âm học và 39 dao động quang học [19], phương trình (2):

$$\Gamma_{opt} = \begin{bmatrix} A_{1g} + E_g + F_{1g} + 3F_{2g} \\ +2A_u + 2E_u + 4F_{1u} + 2F_{2u} \end{bmatrix}, \qquad (2)$$

So sánh kết quả ta thấy đỉnh tại 700 cm^{-1} (A_{1g}) gắn với dao động kéo giãn đối xứng của Fe-O ở vị trí tứ diện, trong khi các đỉnh tại 332 (E_g), 210 (F^1_{2g}), 478 (F^2_{2g}) và 550 (F^3_{2g}) cm^{-1} lần lượt liên quan đến dao động uốn đối xứng, uốn bất đối xứng, kéo giãn bất đối xứng và chuyển động tịnh tiến của cụm tứ diện/bát diện. Các dao động trên vị trí 600 cm^{-1} chủ yếu thuộc nhóm tứ diện AO_4, ngược lại 600 cm^{-1} gắn với nhóm bát diện BO_6 [21]. Khi nhiệt độ nung tăng từ 600 °C đến 1000 °C, các đỉnh Raman của $MgFe_2O_4$ trở nên sắc nét và cường độ mạnh hơn, phản ánh sự cải thiện về độ kết tinh và trật tự cấu trúc. Nhiệt độ 900 °C được xem là tối ưu cho mạng spinel có trật tự cao. Ở 600 °C, phổ Raman yếu và rộng, cho thấy độ kết tinh thấp và nhiều khuyết tật, trong khi ở 1000 °C, cường độ đỉnh cũng suy giảm và mở rộng do hiện tượng kết tụ hạt hoặc hình thành pha phụ (Fe_2O_3, MgO), làm giảm tính đồng nhất cấu trúc.



Hình 4: Ảnh FE-SEM của mẫu $MgFe_2O_4$ nung ủ ở nhiệt độ khác nhau 600 °C (a), 700 °C (b), 800 °C (c), 900 °C (d), 1000 °C (e), thời gian 3 giờ

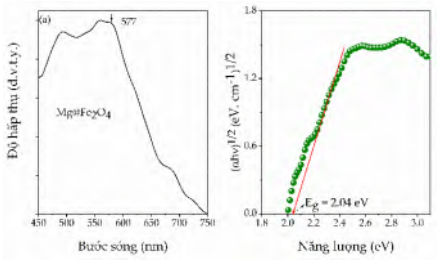
Hình 4 mô tả ảnh FE-SEM của mẫu hạt nano $MgFe_2O_4$ nung ủ ở nhiệt độ khác nhau từ 600 °C đến 1000 °C, trong 3 giờ. Kết quả cho ra kích thước hạt $MgFe_2O_4$ tăng dần và phân bố không đồng đều khi nhiệt độ nung ủ tăng. Trong khoảng 600-800 °C (Hình 4a-4c), vật liệu chủ yếu có dạng khối chưa rõ ràng xen lẫn hạt nano. Ở 900-1000 °C (Hình 4d-4e), các hạt được kết tinh tốt, hình thành dạng hình khối có cạnh sắc nét và kích thước lớn hơn, kích thước này tăng 20 lần ở nhiệt độ 1000 °C (904,8±41,3 nm) so với mẫu ủ tại 600 °C (39,3 ±1,9 nm). Kích thước trên là lớn hơn nhiều lần kích thước của biên miền tinh thể thu được trong Bảng 1, bởi vì trong hạt tinh thể sẽ gồm nhiều các vùng tinh thể phát triển khác nhau tạo ra biên hạt tinh thể cũng nhỏ hơn kích thước hạt đo được từ ảnh FE-SEM. Kết hợp với kết quả XRD (Hình 2a) và Bảng

1, có thể khẳng định nhiệt độ nung ủ ảnh hưởng mạnh đến sự phát triển mặt tinh thể [311], cho thấy hướng phát triển cấu trúc có thể điều khiển được bằng điều kiện ủ nhiệt.

Bảng 2: Kích thước của hạt nano $MgFe_2O_4$ từ kết quả phép đo FE-SEM

Mẫu	Nhiệt độ nung ủ (^oC)	Đường kính của hạt nano (nm)
$MgFe_2O_4$	600	39,3±1,9
	700	75,6±7,2
	800	237,3±43,1
	900	836,3±20,4
	1000	904,8±41,3

Hình 5a trình bày phổ hấp thụ của hat nano $MgFe_2O_4$ trong điều kiện nung ủ tại nhiệt độ 900 ^oC, thời gian 3 giờ. Kết quả chỉ ra, vật liệu có bờ hấp thụ mạnh trong vùng ánh sáng khả kiến từ 600-700 nm. Với một đỉnh hấp thụ đặc trưng gần 577 nm. Năng lượng vùng cấm (E_g) của vật liệu này thu được là 2,04 eV, phù hợp với hấp thụ chuyển dời điện tử vùng cấm xiên (Hình 5b), sử dụng phương pháp vẽ phổ Tauc và n = 2. Vật liệu hấp thụ mạnh trong vùng ánh sáng khả kiến và mở rộng sang vùng bước sóng dài, bờ hấp thụ thoải cho thấy vật liệu chế tạo có tiềm năng ứng dụng trong linh kiện quang điện - điện tử và quang xúc tác hiệu năng cao.



Hình 5: Phổ hấp thụ của (a) và độ rộng khe năng lượng vùng cấm (b) được tính toán bằng phương pháp vẽ Tauc của vật liệu $MgFe_2O_4$ nung ủ ở 900 ^oC, thời gian 3 giờ

KẾT LUẬN

Vật liệu $MgFe_2O_4$ cấu trúc nano đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp sol-gel kết hợp với nung ủ từ 600-1000 °C. Kích thước hạt tăng dần từ 40-900 nm và hình thái học thay đổi từ dạng hạt sang dạng khối lập phương khi nhiệt độ tăng. Vật liệu có cấu trúc spinel ferit và thể hiện sự biến đổi pha tinh thể theo nhiệt độ nung ủ, cùng khả năng hấp thụ ánh sáng mạnh trong vùng khả kiến với E_g ~ 2,04 eV. Những đặc tính này cho thấy vật liệu nano $MgFe_2O_4$ có tiềm năng ứng dụng trong linh kiện bán dẫn, pin lithium-ion và siêu tụ điện.

Lời cảm ơn: Công trình này được thực hiện với sự hỗ trợ Trường Đại học Sư Phạm Hà Nội.

Tài liệu tham khảo

1. M. Azam et al., Today Proce., 2, 10 (Part B), 5705-5709 (2015).
2. D. Devendrasinh, et al., Mater. Res. Bull., 73, 369-376 (2016).
3. V. Srivastava et al., Appl. Surf. Sci., 338 (2015).
4. A. Yaseen et al., J. Biochem. Tech., 9, 9-14 (2018).
5. C. Ghelev, et al., J. Phys.: Conf. Ser., 356 (2012).
6. A. Pradeep et al., J. Magn. Magn. Mater., 320, 21 (2018).
7. K.M. Abualnaja, J. Alloys Compd., 1006, 176152 (2024).
8. R. Srimathi, et al., Solid State Sci., 159, 107761 (2025).
9. N. Daulatabad, et al., Ceram. Int., 4 (2016).
10. A. Rashid et al., J. Magn. Magn. Mater., 428, 333 (2017).
11. S.S. Joshi, V.V. Ranade, Industrial Catalytic Processes for Fine and Speciality Chemicals, 1-14 (2016).
12. M.A.A., M. Muazzin, Carbon Nanomaterials-Based Sensors: Emerging Research Trends in Devices and Applications, 445 (2022).
13. U. Schubert, Chemistry and Fundamentals of the Sol-Gel Process, 1-28 (2015).
14. Nguyễn Thanh Hội, Nguyễn Linh Nam, Tạp Chí KHCN - Đại học Đà Nẵng, 11, số p.h 108.2, 11/2016.
15. T. Coradin et al., Prog. Solid State Chem., 18, 4, 259-341 (1988).
16. R. Valenzuela, Magnetic Ceramics, Cambridge Univ. Press, 336 (1994).
17. K. Das, S. S. Dhar, J. Mater. Sci., 55, 4592-4606 (2020).
18. S. Pabisch et al., Methods Enzymol., 532, 391-413 (2013).
19. V. D'Ippolito et al., J. Ramman Spectro., 46, 12, 1255-1264 (2015).
20. L.V. Gasparov et al., Phys. Rev. B, 62, 12, 7939-7944 (2000).
21. F. Naaz et al., SN Appl. Sci., 2, 5, 808 (2020).

A COMPARATIVE STUDY ON THE THERMOELECTRIC PROPERTIES OF FILM AND BULK Mg-DOPED $CuCrO_2$

Gam Hong Le[1,*], Ngan Thu Thi Tran[1], Ngan Kieu Ngoc Thi Nguyen[1], An Thuy Vo[1], Khoa Ngo Vu Le[1], Hanh Duc Thi Dinh[1], Tinh Van Nguyen[1], Dung Van Hoang[1]

[1]Laboratory of Advanced Materials, University of Science, Viet Nam National University Ho Chi Minh City, Ho Chi Minh City, Viet Nam

*Email: lhgam@hcmus.edu.vn

Abstract:

Mg-doped $CuCrO_2$ delafossite is considered a promising candidate for high-temperature thermoelectric applications due to its distinctive layered crystal structure and excellent thermal stability. The substitution of Mg^{2+} for Cr^{3+} not only generates holes for *p*-type semiconducting conduction but also promotes the formation of multi-scale defects, thereby reducing thermal conductivity and enhancing overall thermoelectric performance. In this study, we compare the thermoelectric and structural properties of Mg-doped $CuCrO_2$ (with 15 at.% Mg) in two forms: films deposited via DC magnetron sputtering and bulk samples synthesized by conventional solid-state sintering. Despite having the same Mg doping concentration, the film exhibits a significantly higher thermoelectric figure of merit (zT = 0.66 at 500 °C) compared to the bulk sample (zT = 0.028), owing to the combined effects of defect engineering, nanostructuring, and preferential crystallographic orientation. This 23-fold enhancement in zT demonstrates the great potential of this material system for advanced thermoelectric applications.

Keywords: $CuCrO_2$, Thermoelectric properties, film materials, bulk materials, compressive stress.

INTRODUCTION

With the increasing energy demand, thermoelectric technology has emerged as a green solution by converting waste heat into electricity. In thermoelectric devices, *p*-type semiconductors play a vital role but remain less efficient than *n*-type ones, requiring further improvement. $CuCrO_2$, a delafossite oxide with a rhombohedral 3R ABO_2 structure, is promising for thermoelectric applications due to its high chemical stability and the ability to control both electronic transport and phonon propagation [1-3]. Consequently, $CuCrO_2$ has attracted significant interest in materials research. Numerous publications have studied the thermoelectric properties of $CuCrO_2$ materials; however, few works focus on a comparison between the thermoelectric properties of Mg-doped $CuCrO_2$ in bulk and film forms, especially in heavy doped materials. This study compares the thermoelectric properties of $CuCrO_2$ in film and bulk forms to elucidate the effect of structural morphology on performance. Understanding the difference between bulk and film is crucial for choosing an appropriate material for thermoelectric applications.

EXPERIMENTAL

The films were deposited from a $CuCr_{0.85}Mg_{0.15}O_2$ ceramic target using the DC magnetron sputtering technique. Corning glass substrates were chemically cleaned using 1% NaOH, acetone solution, and distilled water, each for 30 minutes in an ultrasonic cleaner. The cleaned corning substrate was placed in a vacuum chamber, which was evacuated to a base pressure of 6×10^{-6} Torr. Argon gas was introduced to reach a working pressure of 3×10^{-3} Torr for the sputtering process. During deposition, the substrate temperature was maintained at 300 °C to promote film formation. The resulting films had an average thickness of approximately 1400 nm.

Bulk $CuCr_{0.85}Mg_{0.15}O_2$ samples were synthesized using high-purity (99%) precursor powders of Cu_2O, Cr_2O_3, and MgO. These powders were thoroughly mixed with distilled water, then dried at 120 °C for 24 hours. The dried powders were ground and pressed into pellets with dimensions of $30 \times 30 \times 6$ mm^3. The pellets were sintered in air using a conventional solid-state reaction method at 1400 °C for 3 hours to complete the synthesis process.

The Seebeck coefficient and electrical conductivity of both thin film and bulk samples were measured using an LSR-3 system (Linseis GmbH, Germany). The total thermal conductivity of the bulk sample was determined using an LFA-457 MicroFlash Thermal Analyzer (NETZSCH, Germany). For the

thin film, the thermal conductivity was measured using the picosecond time-domain thermoreflectance (TD-TR) technique in combination with a focused thermal analysis system (Pico-TR, PicoTherm) [4-6]. Each measurement was performed and verified three times to ensure reproducibility and reliability of the results.

RESULTS AND DISCUSSION

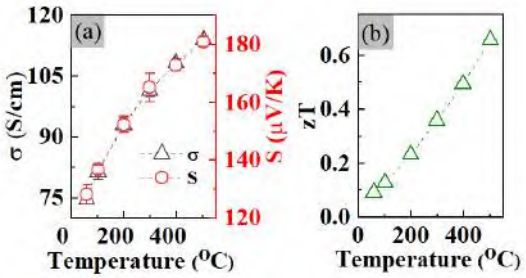


Figure 1: Thermoelectric properties of $CuCr_{0.85}Mg_{0.15}O_2$ film. (a) Electrical conductivity and Seebeck coefficient, (b) Figure of merit (zT)

Fig. 1 exhibits an increasing trend of the thermoelectric properties of $CuCr_{0.85}Mg_{0.15}O_2$ film with temperature. Specifically, the conductivity (σ) reaches 75 S/cm at 60 °C and gradually rises to 114 S/cm at 500 °C. Notably, the Seebeck coefficient (S) also shows an increasing trend, from ~ 128 to 181 μV/K. This indicates a larger thermally induced potential difference, enhancing the thermoelectric conversion efficiency via the Seebeck effect [7].

Notably, both σ and S increase concurrently with temperature, which deviates from the commonly observed trade-off in most thermoelectric materials, where S tends to decrease as σ increases [8-11]. This inverse relationship arises from the dependence of S on the slope of the electronic density of states (DOS) near the Fermi level, whereas σ primarily depends on the carrier concentration and mobility[12]. Therefore, the simultaneous enhancement of both parameters in this study suggests an effective optimization of carrier concentration and band structure.

A comparison with previous works (Table 1) reveals that some samples exhibit high S. Given that the zT value is proportional to S^2, many studies have focused on increasing S. However, this often results in a significant reduction in σ, thereby lowering the power factor ($PF = S^2.\sigma$). Furthermore, although advanced deposition techniques have been employed, they yield limited thermoelectric performance, indicating that structural optimization at the microstructural level is essential.

In this study, the thermal conductivity was measured to be approximately 0.44 W/m·K at room temperature, we assumed that the thermal conductivity remained constant to estimate the zT values. The resulting zT value was determined to be 0.66, one of the highest reported for $CuCrO_2$-based oxide materials under comparable conditions, as shown in Tables 1 and 2.

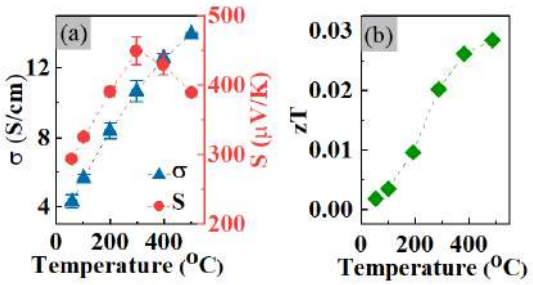


Figure 2: Thermoelectric properties of $CuCr_{0.85}Mg_{0.15}O_2$ bulk. (a) Electrical conductivity and Seebeck coefficient, (b) Figure of merit (zT)

The thermoelectric properties of the bulk sample are presented in Fig. 2. Similar to the film, the bulk also exhibits a steady increase in σ with temperature, from about 4.3 S/cm at 53 °C to ~ 14 S/cm at 500 °C. The S value initially increases, peaking at ~450 μV/K at 287 °C, and subsequently decreases to 390 μV/K at 500 °C. This behavior is likely associated with changes in carrier concentration and the position of the Fermi level within the electronic band structure. At higher temperatures, excessive carrier generation reduces the DOS slope near the Fermi level, and the effective mass of charge carriers may also decrease accordingly [12].

Despite the reduction in S, the zT value continues to increase with temperature, reaching a maximum of approximately 0.028 at 500 °C. This improvement is primarily due to the increasing σ, which contributes to a higher PF. However, the zT value of the bulk remains significantly lower than that of the film.

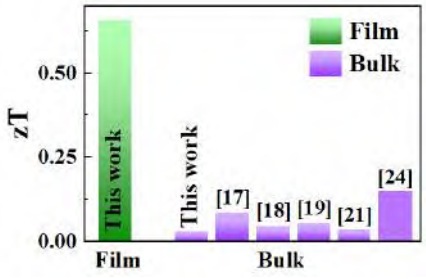


Figure 3: Comparison of the zT values between thin films and bulk

Table 1: Compilation of recently reported thermoelectric properties of $CuCrO_2$ films measured at 200 °C

Method	t (nm)	σ (S/cm)	S (μV/K)	PF (μW/mK²)	Ref.
RFMS※	300	3.15	331	34.5	[8]
RFMS	342	166	207	711	[13]
RFMS	211	33.4	432	679	[11]
RFMS	100			59	[9]
RFMS	242	8.31	201	33.57	[10]
CVD‡	100	4.7	96	4.33	[14]
RFMS	342	132	143	269.9	[13]
DCMS♥	2000	184	147	398	[15]
DCMS♥	1400	93	152	216	†

Note: ※ RF magnetron sputtering; ♥ DC magnetron sputtering; ‡ Chemical vapour deposition; † This work.

Table 2: Compilation of recently reported thermoelectric properties of $CuCrO_2$ bulks measured at 500 °C

Method	σ (S/cm)	S (μV/K)	PF (μW/mK²)	zT	Ref.
SS*	16.2	441	315		[16]
SS	26	399	414	0.084	[17]
SS	8.72	357	111.14	0.044	[18]
SS	15.3	385	226.8	0.053	[19]
SS	28.23	421	456	0.14	[20]
SS	507	441	0.32	0.035	[21]
SS	800		0.277		[22]
SS	677		66		[23]
SS	57	0.002	828	0.149	[24]
SS	14	390	213	0.028	†

*Note: * Solid-state reaction method; † This work.*

Compared to prior studies (Table 2), our bulk sample exhibits a relatively high *S*. Nevertheless, its *σ* remains suboptimal, resulting in lower *PF* and zT values. Additionally, the relatively high thermal conductivity further limits the overall thermoelectric efficiency of this material.

As shown in Tables 1 and 2 and further illustrated in Fig. 3, the zT value of our film sample (0.66 at 500 ^oC) is considerably higher than that of the bulk counterpart (0.028) and is comparable to or higher than several previously reported $CuCrO_2$-based films. This comparison highlights the potential advantage of film samples under our deposition conditions.

Our analysis demonstrates that the film sample achieves a zT value nearly 23 times higher than that of the bulk counterpart, outperforming many previously reported bulk $CuCrO_2$ materials (Fig. 3). This discrepancy may originate from differences in microstructural characteristics.

Our film were grown with an R-3m layered structure. In such structures, holes migrate along Cu layers via hopping between Cu^+/Cu^{2+} states through conduction channels formed by interstitial oxygen (O_i) within the lattice. During the post-deposition cooling process, the mismatch in thermal expansion coefficients between the film and substrate induces compressive stress in the film [25]. This stress reduces the Cu-Cu distance in the *ab*-plane, facilitating carrier transport. Meanwhile, tensile strain along the *c*-axis compensates for this pressure, which in turn reduces lattice thermal conductivity. In the bulk sample synthesized by the conventional solid-state reaction, the large grain size allows phonons to propagate more easily, leading to a relatively high lattice thermal conductivity. This high thermal conductivity becomes the main factor limiting its thermoelectric performance. These combined effects explain why the film exhibits a much higher zT than the bulk sample.

CONCLUSION

In this study, we systematically compared the thermoelectric properties of $CuCrO_2$ in both film and bulk forms. The film sample achieved a record-high zT value of 0.66 at 500 ^oC, approximately 23 times higher than that of the bulk sample and significantly exceeding most previously reported values for bulk $CuCrO_2$. This superior performance primarily originates from the difference in dimensionality, which leads to a distinct stress state in the films. Specifically, the thermal expansion mismatch between the substrate and the $CuCrO_2$ layer during post-deposition cooling induced compressive stress in the ab-plane and tensile strain along the c-axis. This strain state reduced the Cu-Cu distance, enhanced hole transport via Cu^+/Cu^{2+} hopping, and simultaneously lowered lattice thermal

conductivity. These findings confirm the potential of $CuCrO_2$ thin films and open up new prospects for optimizing Mg-doped $CuCrO_2$ for high-temperature thermoelectric applications.

Acknowledgement

This research is funded by Vietnam National University, Ho Chi Minh City (VNU-HCM) under grant number C2025-18-30.

References

1. F. Jlaiel, M. Amami, N. Boudjada, P. Strobel, and A. Ben Salah, J. Alloys Compd. 509(29), 7784-7788 (2011).
2. N. Barot, P.K. Mehta, A. Rao, R. Thomas, and Y.-K. Kuo, J. Alloys Compd. 791, 134-143 (2019).
3. M. Moreira, J. Afonso, J. Crepelliere, D. Lenoble, and P. Lunca-Popa, J. Mater. Sci. 57(5), 3114-3142 (2022).
4. T. Baba, N. Taketoshi, and T. Yagi, Jpn. J. Appl. Phys. 50(11 PART 2), (2011).
5. W. Gao, Z. Liu, T. Baba, Q. Guo, D.M. Tang, N. Kawamoto, E. Bauer, N. Tsujii, and T. Mori, Acta Mater. 200, 848-856 (2020).
6. B. Hinterleitner, I. Knapp, M. Poneder, Y. Shi, H. Müller, G. Eguchi, C. Eisenmenger-Sittner, M. Stöger-Pollach, Y. Kakefuda, and N. Kawamoto, Nature 576(7785), 85-90 (2019).
7. Springer Ser. Mater. Sci. 121, 45-66 (2016).
8. I. Sinnarasa, Y. Thimont, L. Presmanes, A. Barnabé, and P. Tailhades, Nanomaterials **7**(7), 157 (2017).
9. I. Sinnarasa, Y. Thimont, L. Presmanes, C. Bonningue, A. Barnabé, and P. Tailhades, Appl. Surf. Sci. 455, 244-250 (2018).
10. J.S. PK, M. Shah, and P.P. Pradyumnan, Opt. Mater. (Amst). 147, 114703 (2024).
11. P.K.J. Sanam, M. Shah, and P.P. Pradyumnan, J. Mater. Sci. Mater. Electron. 33(28), 22346-22360 (2022).
12. G.J. Snyder, and E.S. Toberer, Nat. Mater. **7**(February), 105-114 (2008).
13. J. Sanam P.K, and P.P. Pradyumnan, J. Alloys Compd. 1026 (September 2024), 180303 (2025).
14. J. Crepelliere, M. Moreira, P. Lunca-Popa, R. Leturcq, and D. Lenoble, J. Phys. D. Appl. Phys. 58(1), (2025).
15. Dung Van Hoang, Anh Tuan Thanh Pham, Truong Huu Nguyen, Hoa Thi Lai, Dai Cao Truong, Thu Bao Nguyen Le, Thuy Dieu Thi Ung, Masataka Ohtani, Vinh Cao Tran, and Thang Bach Phan), Applied Physics Letters, 120, 062104 (2022).
16. P.K.J. Sanam, K.G. Gopika, and P.P. Pradyumnan, Mater. Chem. Phys. 308, 128214 (2023).
17. J.S. PK, M. Shah, and P.P. Pradyumnan, Chem. Eng. J. 476, 146568 (2023).
18. P.K. Jamshina Sanam, M. Shah, and P.P. Pradyumnan, Solid State Commun. 353 (April), 114855 (2022).
19. P.K.J. Sanam, M. Shah, and P. P. Pradyumnan, Mater. Res. Bull. 164, 112244 (2023).
20. J.S. PK, and P. P. Pradyumnan, Mater. Sci. Semicond. Process. 186, 109058 (2025).
21. C. Ruttanapun, A. Charoenphakdee, M. Nisoa, P. Muthitamongkol, C. Thanachayanont, and S. Maensiri, Integr. Ferroelectr. 165 (1), 45-52 (2015).
22. M.A. Madre, M.A. Torres, J.A. Gomez, J.C. Diez, and A. Sotelo, J. Aust. Ceram. Soc. 55 (1), 257-263 (2019).
23. R. Manickam, and K. Biswas, J. Alloys Compd. 775, 1052-1056 (2019).
24. V.A. Kulbachinskii, V.G. Kytin, A. V Duvakina, D.A. Zinoviev, E.E. Kupriyanov, I.E. Korsakov, E.A. Ovchenkov, and D.Y. Kondratieva, Mater. Today Proc. 44, 3511-3515 (2021).
25. J. Schorne-Pinto, P. Chartrand, A. Barnabé, and L. Cassayre, J. Phys. Chem. C 125 (27), 15069-15084 (2021).

KHẢO SÁT CÁC TÍNH CHẤT QUANG SẮC VÀ ĐIỆN SẮC CỦA VẬT LIỆU TỔ HỢP AgBr@WO_3 TỔNG HỢP BẰNG PHƯƠNG PHÁP NHIỆT THỦY PHÂN TRỰC TIẾP

Hoàng Trọng Dũng, Lưu Thị Lan Anh, Nguyễn Hữu Lâm, Nguyễn Công Tú*

Khoa Vật lý kỹ thuật, Đại học Bách khoa Hà Nội, Số 01 Đại Cồ Việt, Bạch Mai, Hà Nội

*Email: tu.nguyencong@hust.edu.vn

Tóm tắt:

Khả năng chuyển đổi màu sắc (chromism) là một hiện tượng đặc biệt, trong đó vật liệu thay đổi màu sắc khi chịu kích thích từ các yếu tố bên ngoài như ánh sáng, nhiệt độ, điện trường hoặc môi trường hóa học. Khả năng này không chỉ thu hút sự quan tâm trong nghiên cứu mà còn mở ra nhiều ứng dụng tiềm năng trong các lĩnh vực như cảm biến, thiết bị hiển thị và công nghệ lưu trữ thông tin. Tungsten oxit (WO_3) là một trong những oxit bán dẫn được quan tâm nghiên cứu nhiều nhất hiện nay nhờ có đồng thời các tính chất như điện sắc, quang sắc hay nhiệt sắc. Trong thời gian gần đây, để tăng cường khả năng đổi màu của WO_3, một trong những phường pháp phổ biến cũng như đạt hiệu quả cao được sử dụng là tổ hợp với một vật liệu khác. Trong nghiên cứu này, WO_3 được tổ hợp với muối bạc bromua (AgBr) bằng phương pháp nhiệt thủy phân trực tiếp nhằm tăng cường tính chất điện sắc và quang sắc của vật liệu nền WO_3. Tính chất điện sắc của vật liệu được khảo sát ở điều kiện hiệu điện thế 3 V. Kết quả được đánh giá qua hai bước sóng đặc trưng thể hiện khả năng đổi màu của vật liệu ở vùng nhìn thấy và cận hồng ngoại là 633 nm và 773 nm. Kết quả cho thấy các mẫu tổ hợp đều cho kết quả hiệu độ truyền qua cao hơn mẫu thuần. Khả năng đổi màu tăng khi tăng nồng độ AgBr trong mẫu và đạt giá trị cao nhất ở mẫu với 3 wt.% AgBr. Khi tăng nồng độ AgBr trong mẫu lên 7 và 10 wt.%, kết quả cho thấy sự suy giảm khi hiệu độ truyền qua. Ngoài ra, tính chất quang sắc của vật liệu AgBr@WO_3 cũng được khảo sát và cho các kết quả triển vọng. Các kết quả này cho thấy việc tổ hợp WO_3 với AgBr làm tăng cường khả năng điện sắc của vật liệu, đây là những khảo sát ban đầu cho các nghiên cứu sâu hơn về việc tăng cường các tính chất của WO_3 cho các ứng dụng về chuyển đổi màu sắc (chromism), biến đổi năng lượng, kính thông minh,...

Từ khóa: Tungsten oxit, AgBr, điện sắc, nhiệt thủy phân trực tiếp, quang sắc.

GIỚI THIỆU

Oxit vonfram (WO_3) là một trong những vật liệu được nghiên cứu rộng rãi nhờ khả năng trao đổi điện tích với môi trường xung quanh, độ âm điện bề mặt cao,… Ngoài ra, với cấu trúc tinh thể biến đổi đa dạng và khả năng tương tác với các ion nhỏ như H^+ hoặc Li^+ giúp WO_3 được quan tâm nghiên cứu và ứng dụng trong các lĩnh vực như màn hình hiển thị, cửa sổ thông minh, cảm biến, thiết bị lưu trữ năng lượng và bộ nhớ quang điện [1]. Đặc biệt, WO_3 thể hiện đồng thời hai tính chất nổi bật là điện sắc (electrochromism) và quang sắc (photochromism), là vật liệu thu hút được nhiều sự quan tâm cho ứng dụng cửa sổ thông minh đa chức năng. Tính chất điện sắc của WO_3 thể hiện qua khả năng thay đổi màu sắc khi có điện áp đặt vào. Tính điện sắc của WO_3 có ưu điểm là có thể điều khiển được, khả năng lặp lại cao và hiệu suất ổn định trong nhiều chu kỳ vận hành. Song song với đó, WO_3 còn thể hiện tính chất quang sắc - khả năng thay đổi màu sắc dưới tác động của ánh sáng phù hợp (UV). Khi bị chiếu sáng bởi tia UV, các cặp điện tử - lỗ trống (e^-/h^+) được sinh ra. Các điện tử sau đó khử W^{6+} thành W^{5+}, trong khi lỗ trống oxy hóa các phân tử nước hấp phụ trên bề mặt WO_3, tạo thành các proton (H^+) và khuếch tán vào mạng tinh thể WO_3 [2]. Quá trình quang sắc có thể tự động đảo ngược nhờ vào oxy trong không khí, khi các W^{5+} bị oxy hóa ngược trở lại W^{6+}, trả vật liệu về trạng thái màu ban đầu. Quá trình quang sắc và tự tẩy màu của WO_3 có thể được mô tả bằng các phương trình phản ứng sau [3]:

Quá trình nhuộm màu:

$$WO_3 + h\upsilon \rightarrow WO_3 + e^- + h^+$$
$$2h^+ + H_2O \rightarrow 2h^+ + O$$
$$W^{6+}O_3 + xe^- + xh^+ \rightarrow H_xW^{6+}_{1-x}W^{5+}_xO_3$$

Quá trình tẩy màu:

$$H_xW^{6+}_{1-x}W^{5+}_xO_3 + \frac{x}{4}O_2 \rightarrow WO_3 + \frac{1}{2}H_2O$$

Tính quang sắc của WO_3 tuy không điều khiển chủ động như điện sắc nhưng có tiềm năng cho các ứng dụng tự cảm ứng ánh sáng hoặc ghi/xóa quang học

[4, 5]. Với việc thể hiện đồng thời cả hai hiện tượng điện sắc và quang sắc, WO_3 là một trong những vật liệu vô cơ nổi bật cho các hệ vật liệu chuyển trạng thái thông minh.

Trong báo cáo trước [6], nhóm đã báo cáo quy trình chế tạo vật liệu tổ hợp $AgBr@WO_3$ bằng phương pháp nhiệt thủy phân đơn giản trực tiếp. Trong báo cáo này, nhóm trình bày các kết quả nghiên cứu về tính chất điện sắc và quang sắc của vật liệu tổ hợp $AgBr@WO_3$ khi tổ hợp với các hàm lượng AgBr khác nhau.

THỰC NGHIỆM

a. Tổng hợp vật liệu và phép phân tích tính chất hóa lý

Vật liệu $AgBr@WO_3$ được tổng hợp bằng phương pháp nhiệt thủy phân đơn giản sử dụng tiền chất là $Na_2WO_4{\cdot}2H_2O$, $AgNO_3$ và NaBr. Mẫu được tổng hợp trong môi trường axit HNO_3 với khối lượng các tiền chất sử dụng được tính toán để hệ mẫu thu được có tỉ lệ phần trăm khối lượng Ag có trong mẫu lần lượt là 0, 3, 7 và 10 wt.%. Hệ mẫu được đặt tên là ABW-x với x là là phần trăm khối lượng của Ag có trong mẫu. Chi tiết quá trình tổng hợp vật liệu được trình bày trong nghiên cứu trước của nhóm [6].

b. Thí nghiệm khảo sát tính chất quang sắc

Một lượng mẫu bột được chuẩn bị nhằm khảo sát khả năng thay đổi màu sắc dưới sự chiếu xạ của tia UV có bước sóng 365 nm. Khả năng quang sắc được khảo sát theo thời gian chiếu sáng và được đánh giá thông qua sự thay đổi độ của phổ phản hấp thụ ở các bước sóng đặc trưng tại 634 nm và 733 nm [3]. Phổ hấp thụ được đo bằng máy UV-Vis JASCO V750.

c. Thí nghiệm khảo sát tính chất điện sắc

Trong các thí nghiệm khảo sát tính chất điện sắc, điện cực làm việc là màng mỏng vật liệu được phủ lên đế kính ITO (Indium tin oxide) dẫn điện. Thanh graphite được sử dụng làm điện cực đối và chất điện ly được sử dụng là $LiClO_4$ (1 M) trong propylen carbonate (PC). Chi tiết về hệ bố trí thí nghiệm điện sắc được trình bày ở các nghiên cứu trước của nhóm [7].

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

a. Tính chất quang sắc

Tính chất quang sắc của hệ được khảo sát bằng cách đo phổ hấp thụ của mẫu trên toàn dải bước sóng từ 350-900 nm ở trạng thái ban đầu (chưa được chiếu sáng) và được chiếu sáng UV có bước sóng 365 nm với thời gian từ 30 s đến 80 phút. Sự thay đổi phổ UV-Vis theo thời gian chiếu sáng được biểu diễn như Hình 1, kết quả cho thấy sự tăng rõ rệt của độ hấp thụ của các mẫu theo thời gian chiếu sáng. Nhìn chung, trên toàn dải bước sóng từ 450-900 nm, giá trị độ hấp thụ của các mẫu đều tăng dần khi tăng thời gian được chiếu sáng.

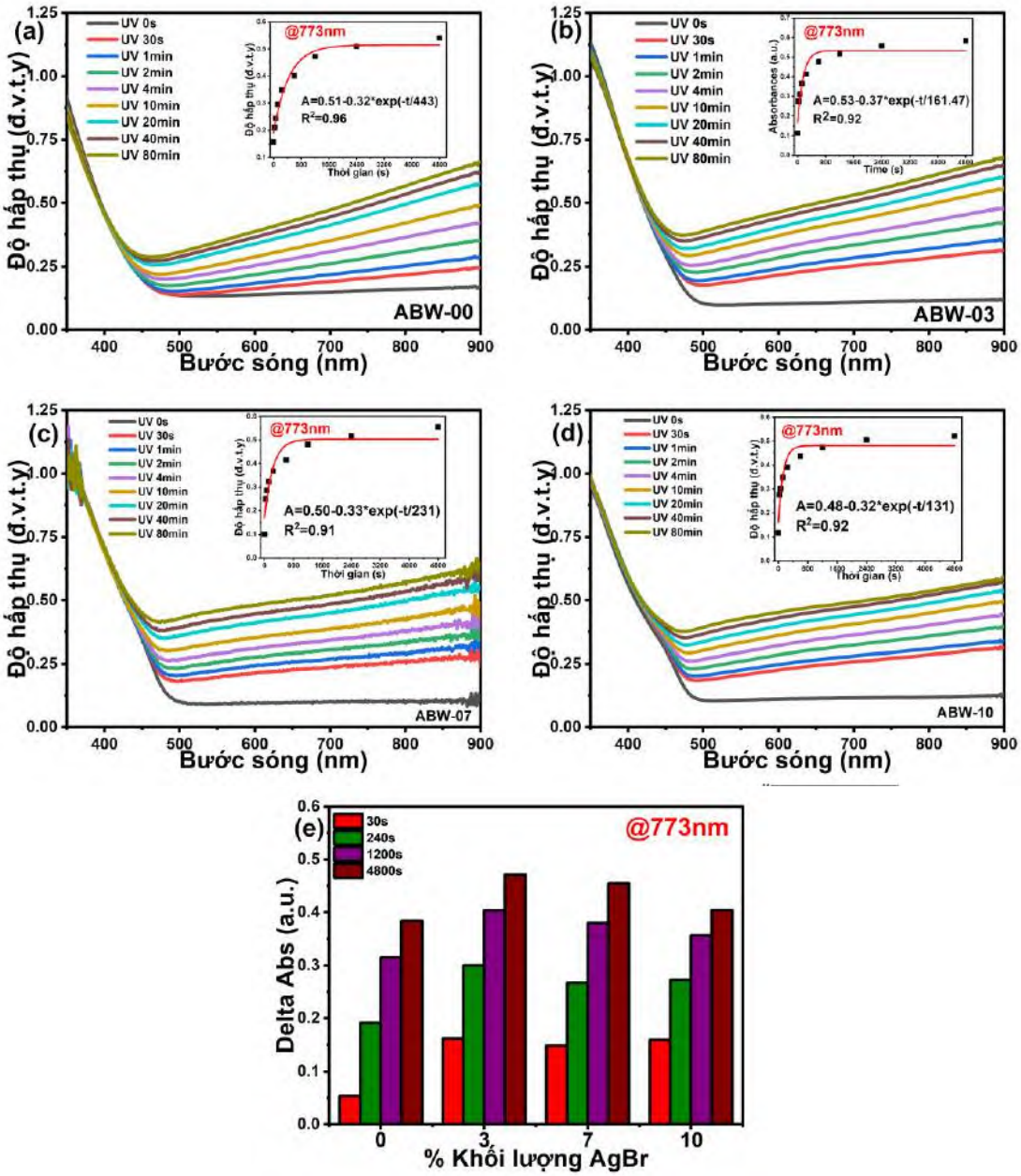
Hiệu độ hấp thụ (ΔAbs) ở bước sóng đặc trưng (773 nm) cũng được xác định và thể hiện như Hình 1e. Kết quả cho thấy hàm lượng AgBr có trong mẫu ảnh hưởng đến sự thay đổi độ hấp thụ của mẫu. Hiệu độ hấp thụ của các mẫu tổ hợp đều cao hơn so với mẫu thuần (ΔAbs = 0,38) và cao nhất thu được ở mẫu tổ hợp với 3 wt.% AgBr với ΔAbs = 0,47. Khi tăng hàm lượng AgBr trong mẫu, hiệu độ hấp thụ có xu hướng giảm dần, lần lượt với mẫu ABW-03 là ΔAbs = 0,45 và mẫu ABW-10 là ΔAbs = 0,40 (mẫu tổ hợp cho kết quả thấp nhất). Kết quả này cho thấy sự cải thiện khả năng quang sắc của vật liệu WO_3 khi tổ hợp với AgBr.

Ngoài ra, cường độ hấp thụ tại các bước sóng đặc trưng trong quá trình tạo màu được xấp xỉ với phương trình sau [3]:

$$A = A_0 exp(-t/x) + A_1$$

trong đó: A là độ hấp thụ của mẫu ở thời điểm t(s) kể từ lúc bắt đầu được chiếu sáng; A_1 là độ hấp thụ bão hòa do hiệu ứng quang sắc; A_0 là hệ số tùy ý; *x* là thời gian đặc trưng cho thời gian cần thiết để hiệu ứng quang sắc đạt bão hòa - *x* càng nhỏ thì cành nhanh đạt tới trạng thái bão hòa. Kết quả cho thấy mẫu tổ hợp có thời gian quang sắc đặc trưng *x* ngắn hơn so với mẫu thuần.

Kết quả hình ảnh thực tế của thí nghiệm quang sắc được biểu diễn như Hình 2 cho thấy sự chuyển trạng thái từ màu vàng nhạt sang màu xanh của mẫu ABW-03.



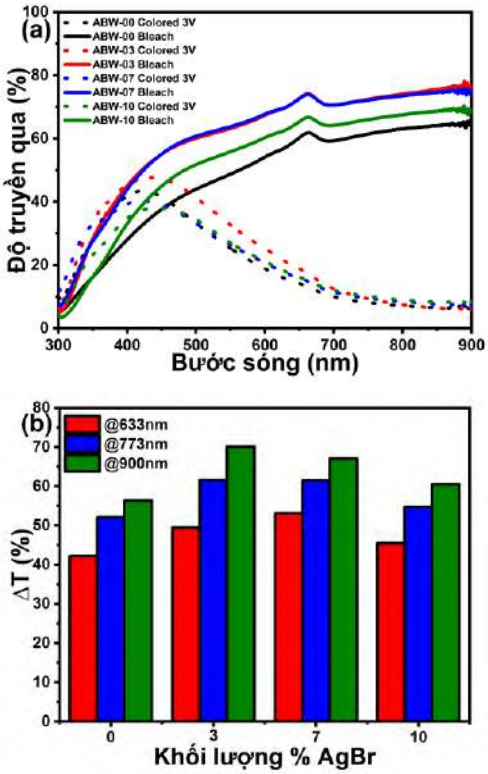
Hình 1. Độ hấp thụ theo dải bước sóng ở các thời điểm khác nhau của mẫu (a) ABW-00, (b) ABW-03, (c) ABW-07, (d) ABW-10 và (e) kết quả hiệu độ hấp thụ ở bước sóng đặc trưng 773 nm của các mẫu theo thời gian được chiếu sáng

Hình 2. Kết quả thực tế thí nghiệm quang sắc ở mẫu ABW-03

b. Tính chất điện sắc

Hình 3a biểu diễn độ truyền qua của các màng vật liệu ở các trạng thái nhuộm màu và tẩy trắng tại điện áp 3 V. Đồ thị cho thấy có sự thay đổi lớn trong độ truyền qua giữa hai trạng thái. Để có thể đánh giá hiệu quả điện sắc của hệ mẫu, độ điều biến quang (sự thay đổi độ truyền qua ΔT ở trạng thái tẩy trắng và nhuộm màu) của các mẫu tại ba bước sóng là 633, 773 và 900 nm được xác định. Kết quả tính toán được thể hiện ở Hình 3b cho thấy, tất cả các mẫu ở cả 3 bước sóng đặc trưng đều có độ điều biến quang ΔT > 40 %. Kết quả cũng cho thấy sự cải thiện độ điều biến quang ở các mẫu tổ hợp so với mẫu thuần và cao nhất thu được khi mẫu chứa 3 wt.% AgBr. Khi tăng nồng độ AgBr lên, kết quả độ điều biến

quang giảm dần và thấp nhất thu được ở mẫu với 10 wt.% AgBr. Việc tổ hợp thêm AgBr vào được dự đoán giúp tăng độ dẫn của vật liệu làm cho các ion Li^+ trong dung dịch điện ly dễ dàng chèn vào màng vật liệu hơn. Tuy nhiên, với lượng AgBr thêm vào quá lớn, AgBr có xu hướng kết tụ và tạo thành các khối lớn (như kết quả FESEM được biểu diễn ở nghiên cứu trước [6]) làm hạn chế sự chèn chiết các ion Li^+ vào trong vật liệu. Do đó có thể kết luận việc tổ hợp làm tăng hiệu suất điện sắc, tuy nhiên nếu lượng tổ hợp quá lớn có thể gây ảnh hưởng không tốt đến độ điều biến quang của vật liệu.



Hình 3. (a) Phổ truyền qua của các màng tại điện áp 3 V và (b) Hiệu độ truyền qua của các mẫu tại các bước sóng 633 nm, 773 nm và 900 nm

KẾT LUẬN

Việc tổ hợp với vật liệu AgBr giúp làm tăng khả năng điện sắc và quang sắc của vật liệu nền WO_3. Tuy nhiên việc tổ hợp với lượng AgBr cao có thể gây ra các tác động ảnh hưởng xấu đến các hoạt động trao đổi điện tích với môi trường thí nghiệm, dẫn đến sự suy giảm hiệu suất. Trong nghiên cứu này, mẫu với 3wt.% AgBr trong mẫu được đánh giá là mẫu cho kết quả tốt nhất ở cả 2 tính chất điện sắc và quang sắc. Các kết quả này hứa hẹn cho các nghiên cứu sâu hơn mang tính ứng dụng cao nhằm tận dụng các tính chất độc đáo của vật liệu WO_3 như kính thông minh, biến đổi năng lượng,…

Tài liệu tham khảo

1. Y. Yao, D. Sang, L. Zou, Q. Wang, and C. Liu, Nanomaterials 11, 2136 (2021).
2. X. Chang, X. Dong, X. Liu, Y. Tong, K. Li, Z. Li, and Y. Lu, Opt. Mater. (Amst). 142, 114131 (2023).
3. B. Cui and G. Fu, Appl. Surf. Sci. 655, 159520 (2024).
4. B. Cui, C. Guo, G. Fu, and Z. Zhang, J. Photochem. Photobiol. A Chem. 435, 114320 (2023).
5. R. Li, Y. Zhou, Z. Shao, S. Zhao, T. Chang, A. Huang, N. Li, S. Ji, and P. Jin, ChemistrySelect 4, 9817 (2019).
6. T.D. Hoang, T.L.A. Luu, H.L. Nguyen, and C. T. Nguyen, Proceeding of The 11th International Workshop on Advanced Materials Science and Nanotechnology (IWAMSN), Da Nang, Vietnam, 68-71 (2024).
7. H.S. Nguyen, T.A. Nguyen, T.L.A. Luu, T.P. Nguyen, T.C. Nguyen, N.P.T. Nguyen, T.B. Nguyen, T.T.H. Nguyen, H.L. Nguyen, I.T. Kim, and C.T. Nguyen, Ceram. Int. 48, 18687 (2022).

DESIGN AND FABRICATION OF A CUSTOM OSCILLATING SYSTEM FOR TRIBOELECTRIC NANOGENERATOR OUTPUT CHARACTERIZATION

Minh Doan Nguyen[1], Duc San Nguyen[2], Thanh Dat Nguyen[1], Minh Phong Nguyen[1], Hoai Phuong Vo[1], Vi Minh Luu[1], Quoc Viet Dong[1], Dinh Tu Bui[1], Tuan Canh Nguyen[1,*]

[1]Faculty of Engineering Physics and Nanotechnology, VNU University of Engineering and Technology
[2]Institute of materials science, Vietnam academy of science and technology

*Email: canhnt@vnu.edu.vn

Abstract:

Triboelectric nanogenerators (TENGs) convert mechanical energy into electrical energy through the triboelectric effect and electrostatic induction, offering a potential solution for harvesting ambient mechanical energy. To thoroughly investigate and characterize the four common working modes of TENGs (contact-separation, sliding, single-electrode, and freestanding modes), designing and fabricating a system capable of simulating environmental oscillations is essential. This study reports a fabricated oscillating system incorporating a cam and spring mechanism, optimized to function as a mechanical excitation source for TENG devices. The system enables the output characterization of multiple TENG devices under consistent operating conditions. A linear vibration plate was developed to accommodate TENGs operating in contact-separation and single-electrode modes, while a fixture was designed for sliding and freestanding modes. Both setups focus on precisely controlling mechanical oscillation parameters and maximizing the contact area between the two triboelectric layers. This system can exert a maximum pressure of 0,715 N/cm² on the component, with a frequency adjustable from 1 to 250 cycles per minute. Experimental results demonstrate that the fabricated system provides an efficient mechanical excitation source, enabling controlled input and reproducible characterization of TENGs.

Keywords: Oscillating system, CAM-based, linear vibration, triboelectric nanogenerators.

INTRODUCTION

The transformation of energy systems is a critical global priority due to the environmental and economic limitations of traditional fossil-fuel-based power generation [1-3]. In response, emerging mobile energy harvesting technologies particularly those targeting ambient mechanical energy have gained significant attention for their potential in powering wearable electronics and IoT devices [4-8]. Among these, triboelectric nanogenerators (TENGs), first introduced in 2012, have shown great promise by efficiently converting low-frequency mechanical motion into electrical energy through contact electrification and electrostatic induction [6, 9]. Unlike conventional electromagnetic generators, which are ineffective below 5 Hz, TENGs are lightweight, cost-effective, environmentally friendly, and easy to fabricate [10]. Their operation is classified into four modes contact-separation (CS), sliding, single-electrode (SE), and freestanding with contact-separation mode offering greater durability and simpler construction, making it more viable for industrial use [11, 12].

Despite the promising potential of TENG technology, its broader advancement is restricted by the absence of standardized methods for characterizing electrical output. Without a unified protocol, results from different laboratories are often not directly comparable, undermining reproducibility, slowing systematic progress, and creating uncertainty for industrial deployment.

This issue is further complicated by the high sensitivity of TENG output to experimental conditions. Critical parameters such as contact force, operating frequency, separation distance or amplitude, effective contact area, and environmental factors like humidity and temperature can significantly influence the electrical output [13-15]. In many studies, these variables are inadequately controlled, inaccurately measured, or omitted entirely, making it difficult to determine whether performance improvements result from genuine material or design innovations or are merely artifacts of inconsistent and uncalibrated testing conditions.

To address this issue, we designed and fabricated a custom oscillating system incorporating a cam-and-spring mechanism optimized to serve as a

mechanical excitation source for TENG devices. The system enables consistent output characterization across multiple TENG configurations under controlled conditions. Using 3D-printing technology, we developed a linear vibration plate and a custom fixture capable of accommodating CS, SE, sliding, and freestanding modes. This adaptable design supports systematic performance evaluation while reducing variability from uncontrolled experimental factors. By offering a reliable and versatile testing platform, this work represents a practical step toward standardizing TENG performance characterization, thereby enabling more reproducible research and accelerating the technology's path toward industrial application.

DESIGN AND FABRICATION

The oscillating system consists of a GA25 DC motor that drives a tangent-type camshaft, which in turn actuates either a linear vibration plate or a custom fixture, depending on the TENG working mode. This mechanical motion is transferred directly to the TENG, enabling precise and repeatable control over contact force and excitation frequency, as shown in Fig. 1.

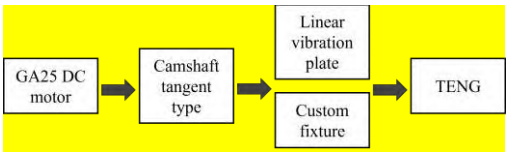


Fig. 1: Diagram of the oscillating system

Various excitation platforms have been developed for TENG characterization, each with distinct advantages and limitations. Linear-actuator-based systems provide precise displacement control but are typically bulky and costly [16]. Cam-driven systems convert rotary motion into reliable vertical contact-separation cycles, reduce surface wear compared with sliding modes, and allow frequency adjustment through the number of cam lobes [16]. Other kinematic platforms, such as slider-crank linkages, truss-structured harvesters, spiral-spring regulators, or vibration shakers, have been proposed to broaden the excitation modes or improve energy harvesting under irregular mechanical inputs.[16] In contrast, our cam-based oscillating system not only retains the compactness and tunable frequency advantages of cam mechanisms but also introduces a linear vibration plate, enabling facile replacement of functional TENG layers without altering the electrode separation. These features make the system versatile and practical for standardized performance evaluation. A TENG with the configuration shown in Fig. 2 was fabricated and characterized. The device consists of two Cu electrodes (5 × 5 cm, thickness 100 μm) and two triboelectric layers composed of polyvinyl alcohol (PVA) and polyvinyl chloride (PVC) nanofiber membranes produced via electrospinning method.

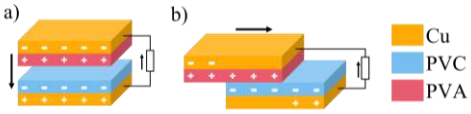


Fig. 2: TENG structure with a) CS and b) sliding-mode

The electrical performance of the fabricated TENG in CS mode and SE mode were evaluated using a linear vibration plate (Fig. 3a) fabricated by 3D printing (Kobra 2 Neo, Anycubic) using polylactic acid (PLA) filament. The apparatus comprises top and bottom plates (80 × 60 × 8 mm) connected by four stainless steel guide rods (diameter 6 mm, length 60 mm) fixed to the top plate. The plates were separated by four spacer springs (wire diameter 0,5 mm, outer diameter 8 mm, free length 15 mm). To facilitate rapid sample exchange, sections of the top and bottom plates were designed to be hot-swappable, with mounting surfaces matching the electrode dimensions (5 × 5 cm) and equipped with a handle for ease of replacement. For sliding and freestanding modes, a custom fixture (Fig. 3b) was also 3D-printed from PLA, with dimensions 80 × 60 × 22 mm. The TENG clamping area was chamfered to enable rapid assembly and removal. Both the linear vibration plate and the custom fixture were mounted on a 150 mm × 150 mm × 157 mm acrylic frame (thickness 5 mm) with pre-drilled holes (Fig. 3c) for interchangeable mounting of test plates and electronic modules for vibration generation and control. The oscillating system operates through a camshaft mechanism (Fig. 3d).

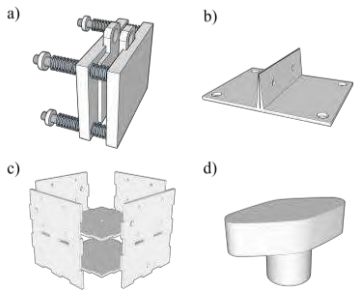


Fig 3. Design of a) linear vibration plate, b) custom fixture, c) acrylic frame and d) tangent camshaft

The cam profile is of the tangent type, with a base circle diameter of 16 mm, a nose circle diameter of 7 mm, and a center-to-center distance between the base and nose circles of 27 mm. The camshaft features two symmetrical noses. A top plate functions as a flat-cam follower, converting the cam's rotational motion into linear displacement, thereby generating periodic contact and friction between the triboelectric layers of the TENG.

The contact force between the two layers corresponds to the impact force transmitted from the cam nose to the top plate. This force is indirectly determined from the elastic restoring force of four spacer springs. The elastic force F of the springs is expressed as [17]:

$$F = 4k\Delta x \quad (1)$$

where Δx is the spring compression displacement and k is the spring constant.

The spring constant k for a helical compression spring is calculated as [18]:

$$k \approx G\frac{d^4}{8ND^3} \quad (2)$$

where: G is the shear modulus of the spring material, d is the wire diameter, D is the mean coil diameter, N is the number of active coils.

In this study, the spacer springs were made from SUS304 stainless steel with a shear modulus $G \approx 86$ GPa, wire diameter $d = 0.5$ mm, mean coil diameter $D = 8$ mm, and number of active coils $N = 6.5$. These parameters allow the maximum contact force exerted by the cam mechanism to be determined.

A GA25 DC motor (no-load speed: 130 rpm) was employed to drive the camshaft. The actual maximum rotational speed was 125 rpm, regulated via a PWM speed controller. Speed readings were displayed on a 16 × 2 LCD module connected to an Arduino Uno R3. The system can exert a maximum pressure of 0.715 Ncm^{-2} on the TENG and, owing to its symmetrical design, can operate at frequencies from 1 to 250 cycles min^{-1}.

TESTING AND EVALUATION

Fig. 4 presents photographs of the tanget cam and the assembled oscillating system. During commissioning, the system delivered a maximum contact pressure of 0.715 Ncm^{-2} over an effective contact area of 25 cm^2. The camshaft speed was controlled by a PWM driver and read on an LCD module, enabling stable operation from 1 to 250 cycles per minute. This range covers the low-frequency regime typical of ambient mechanical motion and provides a consistent excitation source for TENG characterization.

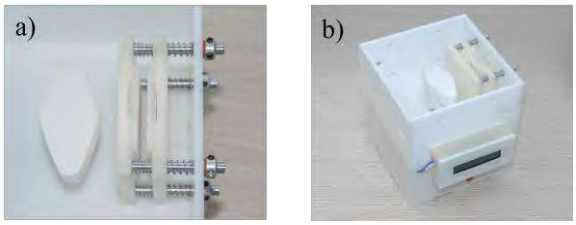


Fig 4. Photographs of a) the tangent cam and b) the custom oscillating system

The TENG was tested in CS mode at camshaft speeds from 25 to 125 revolutions per minute under the same maximum contact pressure and area stated above. Fig. 5 shows the voltage-time waveforms across the tested speeds. As speed increased, the signal frequency rose proportionally and the peak voltage showed a moderate rise. The trend is consistent with a higher rate of effective contact events per unit time, which increases charge transfer between the triboelectric layers. The waveform remained stable with uniform peaks, indicating reliable operation under changing excitation speeds.

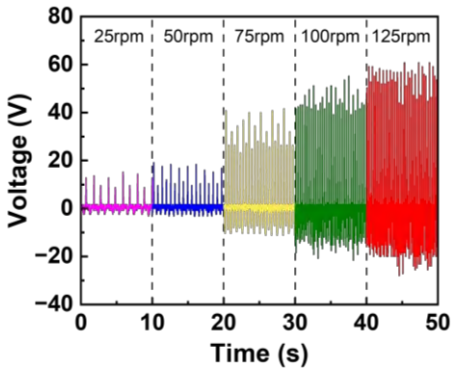


Fig 5. Output voltage for the TENG in CS mode at camshaft speeds from 25 to 125 rpm

The sliding mode was evaluated under identical conditions to permit direct comparison. As shown in Fig. 6, the voltage-time waveforms display distinct shapes relative to CS mode, and higher amplitudes were observed at selected speeds. The behavior can be attributed to longer effective contact duration and

stronger surface interaction during sliding, which enhances charge accumulation. Small fluctuations appeared in some traces, likely due to variations in instantaneous contact area during the sliding stroke.

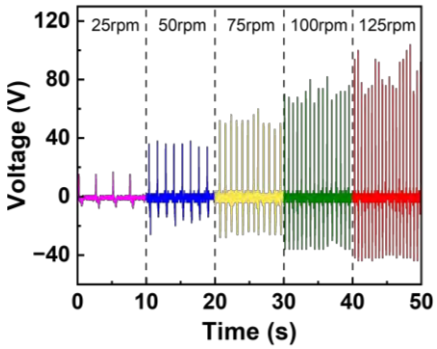


Fig 6. Output voltage for the TENG in sliding mode at camshaft speeds from 25 to 125 rpm

We evaluated the durability of the oscillating system by monitoring the TENG output voltage over 52,500 cycles at a camshaft speed of 125 rpm, as shown in Fig. 7. The output voltage remained stable throughout the test, with no noticeable degradation in peak amplitude. These results confirm both the long-term operational stability of the TENG and the mechanical robustness of the fabricated oscillating system, demonstrating its suitability for extended performance characterization and reproducibility testing of TENG devices.

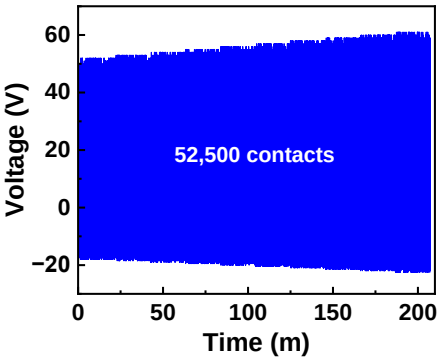


Fig 7. Mechanical durability test showing output voltage under continuous cyclic compressive loading

CONCLUSION

We fabricated a custom oscillating system for TENGs output characterization. The device operates from 1 to 250 cycles per minute with a maximum contact pressure of 0.715 Ncm^{-2}, enabling stable and repeatable mechanical excitation across multiple TENG configurations. Testing confirmed consistent performance over more than 52,500 cycles without significant degradation, demonstrating both mechanical robustness and measurement reproducibility. This platform offers a practical step toward unified TENG testing methods. Future work will extend the operating range, integrate automated data acquisition, and allow environmental condition control to further broaden its applicability.

Acknowledgement: This work has been supported/partly supported by VNU University of Engineering and Technology under project number CN24.23.

References

1. M.I. Fernandez, et al., Heliyon, 10 (2024).
2. M. Höök, et al., Energy Policy, 52, 797-809 (2013).
3. X. Cao, et al., Adv. Energy Mater., 6 (2016).
4. S. Lee, et al., Nano Energy, 9, 88-93 (2014).
5. C.K. Jeong, et al., Advanced Materials, 27, 2866-2875 (2015).
6. F.-R. Fan, et al., Nano Energy, 1, 328-334 (2012).
7. Z. Wang, et al., Triboelectric Nanogenerators, Springer, Cham (2016).
8. T. He, et al., Proceedings of the IEEE 33rd (MEMS), Vancouver, 267-270 (2020).
9. J. Han, et al., Beilstein J. Nanotechnol, 12, 151-171 (2021).
10. Y. Zi, et al., ACS Nano, 10, 4797-4805 (2016).
11. L. Zhou, et al., Friction, 8, (2020).
12. D. Tao, et al., npj Flexible Electronics, 9, 3 (2025).
13. D. Gao, et al., SM&T, 45 (2025).
14. V. Nguyen, et al., Nano Energy, 2, 604-608 (2013).
15. C.X. Lu, et al., Adv. Eng. Mater., 19 (2017).
16. W. Kim, et al., Nano Energy, 56, 307-321 (2019).
17. R. Hooke, Lectures de Potentia Restitutiva, or of Spring, London (1678).
18. P. Mohazzabi, et al., Am. J. Phys., 57, 639-641 (1989).

HYDROTHERMAL SYNTHESIS OF $MoSe_2$ FOR WATER SPLITTING APPLICATIONS

Quang Linh Kieu, Duc Hoa Nguyen, Thanh Loan To, Thi Kim Lien Nguyen, Van Dang Tran*

School of Materials Science and Engineering, Hanoi University of Science and Technology, Hanoi, Vietnam

*Email: dang.tranvan@hust.edu.vn

Abstract:

In this study, $MoSe_2$ was successfully synthesized via a hydrothermal method and evaluated for its potential in photoelectrochemical (PEC) water splitting for hydrogen production. The synthesis process was systematically optimized by investigating the effects of reducing agent concentrations, specifically $NaBH_4$ and $N_2H_4{\cdot}H_2O$, to achieve a single-phase $MoSe_2$ structure without MoO_3 impurities. The optimized $MoSe_2$ exhibited a band gap of 1.9 eV, which is favorable for visible-light absorption and efficient charge separation in PEC applications. The material was deposited as a thin film on fluorine-doped tin oxide (FTO) substrates to assess its photoelectrocatalytic performance. Under simulated solar illumination, the $MoSe_2$-coated FTO electrode demonstrated a photocurrent density 1.6 times higher than that measured in the dark, confirming its ability to facilitate photoinduced charge transfer for water splitting. These results indicate that hydrothermally synthesized $MoSe_2$ is a promising, cost-effective material for sustainable hydrogen generation.

Keywords: $MoSe_2$, 2D material, hydrothermal, water splitting, photoelectrochemical.

INTRODUCTION

Photoelectrochemical (PEC) water splitting has emerged as a promising approach for sustainable hydrogen production by directly converting solar energy into chemical fuels. In PEC cells, the photoanode plays a pivotal role in driving the oxygen evolution reaction (OER) under illumination. Two-dimensional transition metal dichalcogenides, particularly molybdenum diselenide ($MoSe_2$), have attracted increasing attention as photoanode materials owing to their tunable electronic properties, layered crystal structure, and strong light-matter interactions. These advantages make $MoSe_2$ a potential candidate for PEC water splitting applications [1]. Among the various fabrication processes, the hydrothermal method offers a simple, low-cost, and scalable pathway for synthesizing $MoSe_2$ with controlled morphology and crystallinity. Typically, sodium molybdate dihydrate ($Na_2MoO_4{\cdot}2H_2O$) or ammonium molybdate ($(NH_4)_6Mo_7O_{24}{\cdot}4H_2O$) is used as the molybdenum source, while elemental selenium powder serves as the selenium precursor. However, a major challenge in hydrothermal synthesis lies in the poor solubility of elemental Se in common solvents such as water and ethanol, which limits its reactivity with molybdenum precursors. When sodium borohydride ($NaBH_4$) is used as the sole reducing agent, it primarily reacts with Se to form NaHSe, which subsequently converts to Na_2Se_2. These intermediates are unstable and prone to reoxidation or decomposition, leading to elemental Se precipitation as a black solid rather than incorporation into $MoSe_2$. To overcome this limitation, hydrazine hydrate ($N_2H_4{\cdot}H_2O$) can be employed as an alternative reducing agent. $N_2H_4{\cdot}H_2O$ reacts with elemental Se to form hydrogen selenide (H_2Se), a more reactive species that readily reacts with MoO_4^{2-} ions to form $MoSe_2$. However, when $N_2H_4{\cdot}H_2O$ is used alone, incomplete reduction of Mo^{6+} to Mo^{4+} may occur, leading to the formation of unwanted MoO^3 phases due to the excess molybdate precursor. Therefore, combining $NaBH_4$ and $N_2H_4{\cdot}H_2O$ in the synthesis process enables synergistic effects: $NaBH_4$ assists in dissolving Se and stabilizing intermediates, while $N_2H_4{\cdot}H_2O$ promotes complete conversion to $MoSe_2$ [2].

In this work, we systematically investigate the influence of $NaBH_4$ and $N_2H_4{\cdot}H_2O$ concentrations on the hydrothermal synthesis of $MoSe_2$, aiming to establish an optimal process that yields single phase material without unreacted Se or MoO_3 impurities. The as-synthesized $MoSe_2$ is deposited as a thin film on fluorine-doped tin oxide (FTO) substrates and evaluated as an electrocatalyst for the OER in PEC water splitting.

EXPERIMENTAL

A. Chemicals

All of the chemicals used in this study were used without any further purification. The chemicals are $Na_2MoO_4.2H_2O$, Se, $N_2H_4.H_2O$, $NaBH_4$, Ethanol.

B. Hydrothermal synthesis of $MoSe_2$

Firstly, dissolving 2 mmol of $Na_2MoO_4{\cdot}2H_2O$ together with the fixed amount of $NaBH_4$ (2 mmol) in a mixed solvent consisting of 40 mL of deionized water and ethanol in a 1:1 volume ratio, followed by stirring for 15 minutes to form solution A. In parallel, 4 mmol of selenium powder is dissolved in $N_2H_4{\cdot}H_2O$ (0, 1, 2 and 3 mmol) and stirred for 1 hour to yield solution B. Solution B is then slowly added to solution A under continuous stirring for another hour, resulting in a homogeneous reddish-brown mixture. This mixture is subsequently transferred into a 100 mL Teflon-lined stainless steel autoclave for hydrothermal treatment at 200 °C over 24 hours. After cooling naturally to room temperature, the precipitate is collected by filtration, washed alternately with ethanol and deionized water, and dried at 60 °C overnight. The sample codes and synthesis parameters are listed in Table 1.

Table 1: Sample codes for $MoSe_2$ synthesis with varying $NaBH_4$ and $N_2H_4{\cdot}H_2O$ concentrations

Sample	$N_2H_4{\cdot}H_2O$ (mmol)	$NaBH_4$ (mmol)	Temperature (°C)	Time (h)
MS0	0	2	200	24
MS1	1	2	200	24
MS2	2	2	200	24
MS3	3	2	200	24

C. Fabrication of $MoSe_2$ thin films

To evaluate the PEC properties, $MoSe_2$ powders were deposited onto FTO substrates using the drop-coating method. $MoSe_2$ powders were dispersed in N,N-dimethylformamide (DMF) using ultrasonic agitation to form a homogeneous suspension. The suspension was drop-cast onto the FTO substrate (0.5 × 1.5 cm), with adhesive tape masking to define a deposition area of 0.5 × 1.0 cm. The coated substrate was placed on a hot plate at 130 °C to evaporate the solvent completely.

D. Characterizations

The microstructures and morphologies of the as-deposited films were characterized by SEM (JCM-7000- JEOL). The phase and crystallization quality of the obtained film were analyzed by X-ray diffraction (D2 Phaser Bruker) with a Cu Kα radiation (λ = 1.5406 Å) from 20° to 70° at a scanning speed of 0.03° s^{-1}. UV-vis absorption spectra were recorded with an AvaSpec-ULS2048XL-EVO. The PEC performance characteristics of the samples were examined both in the dark and under simulated sunlight conditions (500 W/m^2). The working electrodes (WE) were the FTO-coated $MoSe_2$ films, with Ag/AgCl and Pt serving as the reference electrode (RE) and counter electrode (CE), respectively. A 0.5 M Na_2SO_4 aqueous solution with a pH of 7 was used as the electrolyte.

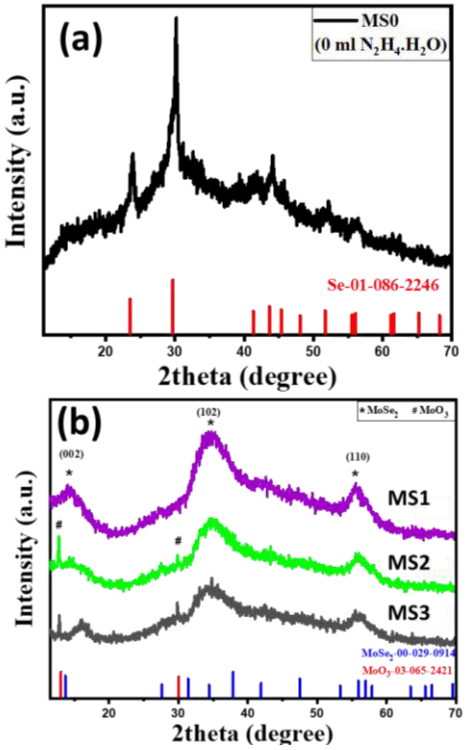


Figure 1: XRD patterns of $MoSe_2$ samples synthesized with different reducing agent ratios

RESULTS AND DISCUSSION

A. XRD characterization and SEM analysis

The structural properties of the MS0, MS1, MS2 and MS3 samples were first evaluated using X-ray diffraction. Figure 1(a) shows the diffraction pattern of the MS0 sample, synthesized with only $NaBH_4$ as the reducing agent in distilled water and ethanol, without the presence of $N_2H_4{\cdot}H_2O$. The obtained product predominantly exhibits diffraction peaks corresponding to elemental Se, while no characteristic peaks of $MoSe_2$ were detected. This suggests that in the absence of $N_2H_4{\cdot}H_2O$, Se is difficult to dissolve in the $NaBH_4$-containing environment, leading to incomplete reaction with Mo ions. In contrast, when $N_2H_4{\cdot}H_2O$ was introduced into the hydrothermal process, Se was

converted to H_2Se, which subsequently reacted more efficiently with MoO_4^{2-} to form $MoSe_2$ [2]. The XRD pattern of the MS1 sample (Figure 1b) confirms the successful formation of hexagonal $MoSe_2$ with well-defined peaks at 2θ = 13.64°, 34.39°, and 55.14°, indexed to the (002), (102), and (110) planes of the 2H-$MoSe_2$ phase (JCPDS No. 00-029-0914). Importantly, no peaks corresponding to secondary phases or impurities were detected, indicating the high purity of the MS1 sample. However, when the concentration of $N_2H_4{\cdot}H_2O$ was further increased, as in the MS2 and MS3 samples, additional peaks emerged at 2θ = 12.67° and 29.71°, which are assigned to MoO_3 (JCPDS No. 03-065-2421). The presence of MoO_3 impurities can be attributed to the incomplete reduction of Mo^{6+} to Mo^{4+}, due to the insufficient availability of $NaBH_4$ in the reaction medium. These results suggest that an optimal balance between the two reducing agents is required. Specifically, adjusting the molar ratio of $N_2H_4{\cdot}H_2O$ to $NaBH_4$ to approximately 1:2 allows for complete reduction of Mo precursors while minimizing the formation of MoO_3, thus yielding a single-phase $MoSe_2$ material with high purity.

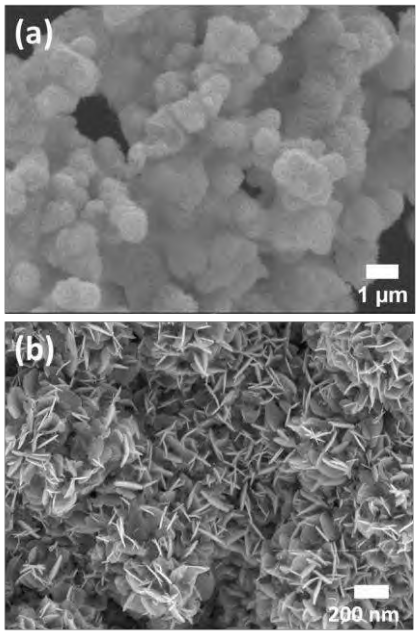


Figure 2: SEM images of $MoSe_2$ - MS1 sample

The SEM images of sample MS1 were presented in Figure 2. The material exhibits a nanosheet-like morphology with an average size of ~100 nm. These nanosheets are relatively uniform and well-distributed, forming a porous and interconnected network. Although the thickness of nanosheet cannot be fully resolved due to the resolution limit of SEM, the overall uniformity and absence of secondary phases support the high purity of the MS1 sample. This observation is consistent with the XRD results, confirming that the optimized ratio of $NaBH_4$ and $N_2H_4{\cdot}H_2O$ leads to the formation of high-quality $MoSe_2$ nanosheets

B. UV-Vis absorption spectrum and band gap analysis

The UV-Vis absorption spectrum of the MS1 sample is presented in Figure 3a. A strong absorption is observed in the range of 400-500 nm. Notably, two distinct absorption peaks are detected at 660 nm and 770 nm. These features correspond to the A and B excitonic transitions, which are characteristic of 2H-phase $MoSe_2$ and arise from spin-orbit splitting of the valence band at the K point of the Brillouin zone [3].

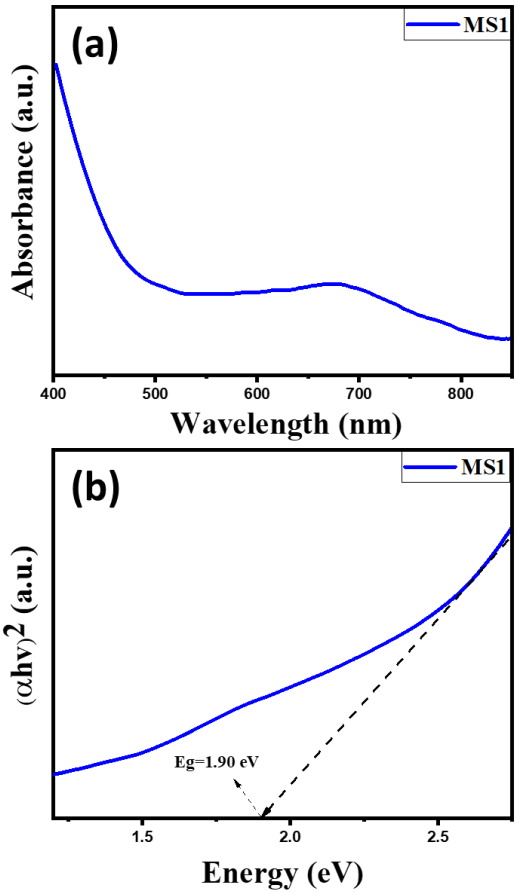


Figure 3: (a) UV-Visible spectra and (b)Tauc plot of $MoSe_2$ - MS1 sample

To determine the optical band gap, a Tauc plot was constructed and shown in Figure 3b, presented a band gap value of 1.9 eV for MS1 sample. This result is in good agreement with previously reported band gap values for $MoSe_2$, confirming the successful formation of high-quality 2H-phase $MoSe_2$ nanosheets [4,5].

C. Photoelectrochemical performance

Figure 4a shows the photocurrent density of the MS1 film under periodic on-off illumination cycles (15 s per cycle) at an applied potential of 1 V vs. Ag/AgCl (3 M NaCl). The photocurrent density reached 38 μA/cm², corresponding to a photoresponse of ~ 540 μA/W. The response time and recovery time of the MS1 photoelectrode were measured to be 59 ms and 96 ms, respectively, indicating fast and efficient photoresponse behavior. However, as shown in Figure 4a, the photocurrent density gradually decreased during continuous cycles over 100 s. This degradation is attributed to the unstable adhesion of the $MoSe_2$ film on the FTO substrate, since the film was fabricated by the drop-coating method. The weak interfacial bonding between the active layer and the conductive substrate may

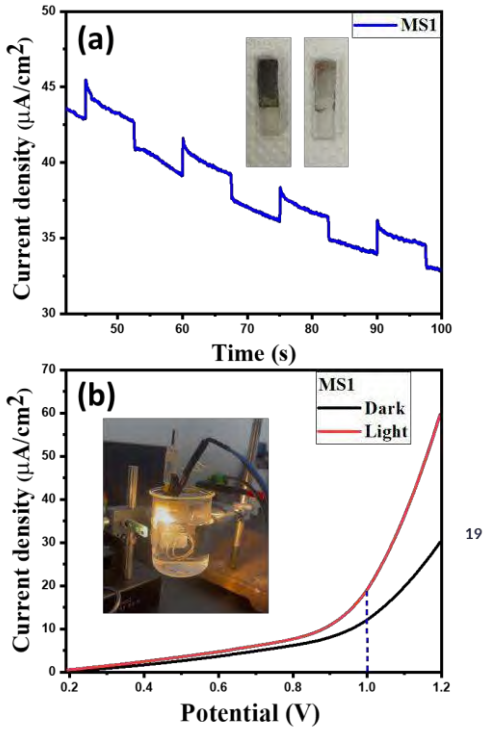


Figure 4: (a) PEC current density of MS1 (b) linear sweep voltammetry under dark and illuminated conditions

cause partial peeling, cracking, or detachment, especially under prolonged PEC operation when H_2 gas evolution and higher current densities are involved. To further assess the PEC activity, linear sweep voltammetry (LSV) was carried out under both dark and illuminated conditions (500 W/m² LED light), as shown in Figure 4b. The MS1 sample exhibited a clear enhancement in photocurrent under illumination compared to the dark condition. Additionally, the photocurrent density increased progressively with increasing applied voltage. At 1 V, the current density reached 18.55 μA/cm² under illumination, which is 1.6 times higher than that under dark conditions (11.84 μA/cm²).

CONCLUSION

$MoSe_2$ material was successfully synthesized using the hydrothermal method, and the synthesis process was optimized by adjusting the concentrations of reducing agents. Among the investigated samples, the MS1 sample with a 2:1 ratio of $NaBH_4$ to $N_2H_4 \cdot H_2O$ exhibited a single-phase $MoSe_2$ without MoO_3 contamination. The MS1 sample demonstrated a band gap of 1.9 eV, consistent with reported values for 2H-phase $MoSe_2$. Furthermore, FTO coated $MoSe_2$ exhibited a current density 1.6 times higher under 500 mW/cm^2 light illumination compared to dark conditions, confirming its effective charge transfer ability and potential as photoanode in PEC.

Acknowledgement: This research is funded by Hanoi University of Science and Technology under grant number T2024-PC-107.

References

1. C.H. Ravikumar, G.V. Nair, S. Muralikrishna, D.H. Nagaraju, and R. G. Balakrishna, Mater Lett, 220, 133-135 (2018).
2. P. Khichi, R. Tripathi, and A. Ohlan, Energy Storage, 5, 2 (2023).
3. V. Barough, E.S. Iranizad, A. Bayat, and K. Hemmati, J. Electro Chemist, 823, 278-286 (2018).
4. Rahul, S.K. Arora, and V.G. Sathe. J. Mater. Sci.: Mater. Electron. , 33. 23964-23973 (2022).
5. P. Siroha, V. Khandelwal, D. Singh, and J. Gangwar, Bull. Mater. Sci. 47, 233 (2024).

IMPACT OF KEY PROCESS PARAMETERS ON SYNGAS QUALITY FROM THE GASIFICATION OF WOODY RESIDUES

Nguyen Van Dong, Nguyen Thu Phuong, Le Phuong Thu, Dinh Thi Mai Thanh, Nguyen Hong Nam*

University of Science and Technology of Hanoi, Vietnam Academy of Science and Technology,
No. 18 Hoang Quoc Viet, Nghia Do, Hanoi

Email: nguyen-hong.nam@usth.edu.vn

Abstract

Gasification of woody residues presents a sustainable pathway for producing syngas, a versatile fuel and chemical precursor. This study investigates the effects of three key process parameters feedstock form (e.g., pellets vs. saw dust), high gasification temperature (800-1000 °C), and type of reacting agent (steam and CO_2) on syngas composition. Experiments were carried out in a lab-scale fixed-bed gasifier using commercialized woody pellets. Syngas outputs were analyzed for major constituents including H_2, CO, CH_4, and CO_2. Results indicate that higher temperatures significantly increase H_2 and CO yields due to enhanced endothermic reactions, while feedstock form influences reactivity and gas-solid contact efficiency. Steam as a reacting agent notably improves H_2 production via steam reforming and water-gas shift reactions. Optimal syngas quality was achieved using steam and pelletized feedstock. These findings provide valuable insights for optimizing biomass gasification processes and advancing the use of woody residues in renewable energy systems**.**

Keywords: Biomas, Woody residues, Syngas, Gasification, Key process parameters.

INTRODUCTION

Amid global climate change and increasing energy demand, transitioning to renewable energy is imperative. Biomass, with its abundance and carbon-neutral potential, is a key feedstock for sustainable energy production [1], [2]. Among biomass conversion technologies, gasification is a promising route to convert solid biomass into synthesis gas (syngas) a versatile fuel for heat, power, and as a precursor for biofuels and high-value chemicals [2], [3], [4].

Wood residues, particularly wood pellets, are ideal feedstocks due to their high volatile content, low ash, consistent quality, and high energy density [5], [6], [7]. Pelletizing improves uniformity, handling, and resistance to biodegradation, while feedstock form (pellets with sawdust can significantly influence reactivity and gas-solid contact in the reactor [6], [8].

Optimizing process parameters is crucial to achieve high conversion efficiency and desired syngas quality. Previous studies have addressed high-temperature gasification for hydrogen production [1], and diverse biomass types to broaden the fuel base [3], [6], [7], [9], [8]. However, challenges such as tar, impurities, and agglomeration remain [4].

This study investigates the effects of feedstock form, gasification temperature (800-1000 °C), and reaction agent (steam, CO_2) on syngas composition using a laboratory-scale fixed-bed gasifier. The results provide insights for improving biomass gasification performance and promoting the efficient utilization of wood residues in renewable energy systems

EXPERIMENT

The acacia wood pellet samples used in this study were analyzed proximately to determine moisture content (M) according to ASTM D4442, volatile matter content (V) according to ASTM D3175, ash content (A) according to ASTM D3174 and fixed carbon content (FC). High heating value (HHV) was measured using a Parr 6200 calorimeter. All measurements were repeated three times to ensure the accuracy of the results.

Gasification experiments were conducted using a thermogravimetric reactor. The reactor consisted of a ceramic tube (111 cm in length × 7.5 cm inner diameter) placed inside an electric furnace equipped with three independently controlled heating zones to ensure consistent and uniform temperature distribution. In each experiment, the reactor was heated to target temperatures of 800-1000 °C. A fixed sample mass of 35 g was positioned and then elevated from its initial placement to the gasification

position, where it was exposed to either CO_2 or H_2O. A nitrogen stream at a flow rate of 1.2 L/min was used to assist in conveying H_2O into the reactor. The CO_2 and water flow rates were regulated using mass flow controllers. The gas mixture was preheated in a 2 m long coil located at the upper section of the reactor, ensuring complete vaporization of water before reaching the sample. The desired reaction environment was established and controlled via computer-based software. yngas was determined using a 990 Micro GC instrument.

RESULTS AND DISCUSSION

1. Characteristic of materials

The results presented in Table 1 indicate that the wood pellets have a low moisture content of 8.50 %, which helps minimize the energy required for water evaporation and contributes to maintaining a high thermal efficiency of the gasifier. Furthermore, the high volatile matter content of 89 % facilitates the rapid release of combustible gases such as CO, H_2, and CH_4, thereby promoting stable gasification operation [2]. The low ash content of 0.80 % reduces operational issues such as slag formation, blockage, and equipment corrosion, leading to lower maintenance costs [1]. Although the fixed carbon content is relatively low (10.20 %), the high higher heating value (16.75 MJ/kg) ensures considerable energy potential, indicating that these pellets are a high-quality biomass fuel well-suited for gasification purposes.

Table 1: Proximate analysis results

Proximate Analysis Results of Wood Pellets	
M	8.50 %
V	89.00 %
A	0.80 %
FC	10.20 %
HHV (MJ/Kg)	16.75

2. Effect of temperature on syngas

The gas composition results show that reaction temperature strongly affects H_2 concentration under steam gasification (Figure 1). Mean H_2 values were 20.3% at 800 °C, 44.7% at 900 °C, and 22.5% at 1000 °C, with peaks of 36.56% (800 °C, 25 min), 57.42% (900 °C, 20 min), and 46.76% (1000 °C, 10 min). The 900 °C condition produced the highest and most stable H_2, especially between 10-20 min where H_2 exceeded 50% (Figure 1, 900-H_2O). Higher temperatures up to ~900 °C promote endothermic reactions such as the water-gas and steam-reforming pathways, enhancing tar cracking and hydrogen release. The drop in H_2 at 1000 °C likely reflects reduced residence time, altered heat and mass transfer, or incomplete secondary reactions, consistent with previous reports of a local H_2 maximum near 917 °C. [1] [10].

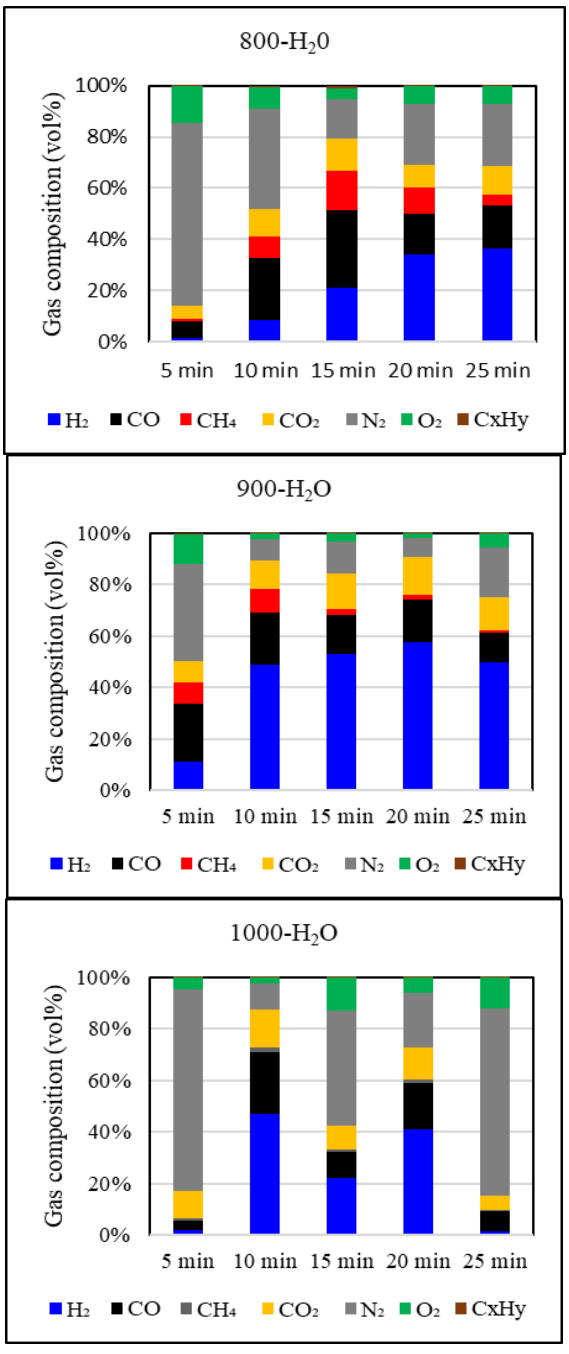


Figure 1. Results of gas composition analysis of wood pellets at 800-1000 °C

3. Effect of gasifying agent on syngas

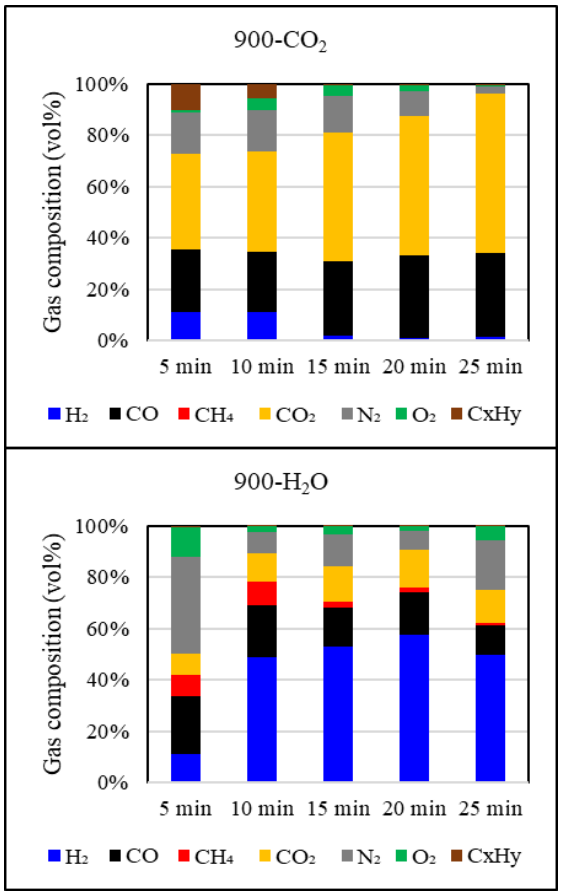


Figure 2. Results of gas composition analysis of wood pellets at 900 °C

A direct comparison at 900 °C (Figure 2) shows that steam markedly enhances H_2 production compared to CO_2. Steam gasification averaged 44.17 % H_2**,** peaking at 57.42 % at 20 min, while CO_2 gasification averaged only 5.18 %**,** with a maximum of 10.67 % at 10 min. CO_2 runs contained more CO_2 (average 46.67 %**,** peak 61.76 %**)** and CO (average 27.25%**,** peak 32.33 %), whereas steam runs had lower CH_4 (average 4.58 %**)** and C_xH_y (average 0.20 %) due to stronger reforming and tar cracking. CO_2 gasification produced more hydrocarbons such as C_3H_8 (average 3.34 %**)** from incomplete reforming. These trends reflect steam's role in H_2-producing reactions (water-gas and steam reforming) versus CO_2's role in CO production via the Boudouard reaction, which limits H_2 yield. Operationally, steam gasification near 900 °C with an optimized steam-to-biomass ratio is preferable for H_2-rich syngas, while CO_2 favors CO-rich streams but with lower H_2. These conclusions align with former experimental studies [1] [10].

4. Effect of form of raw materials

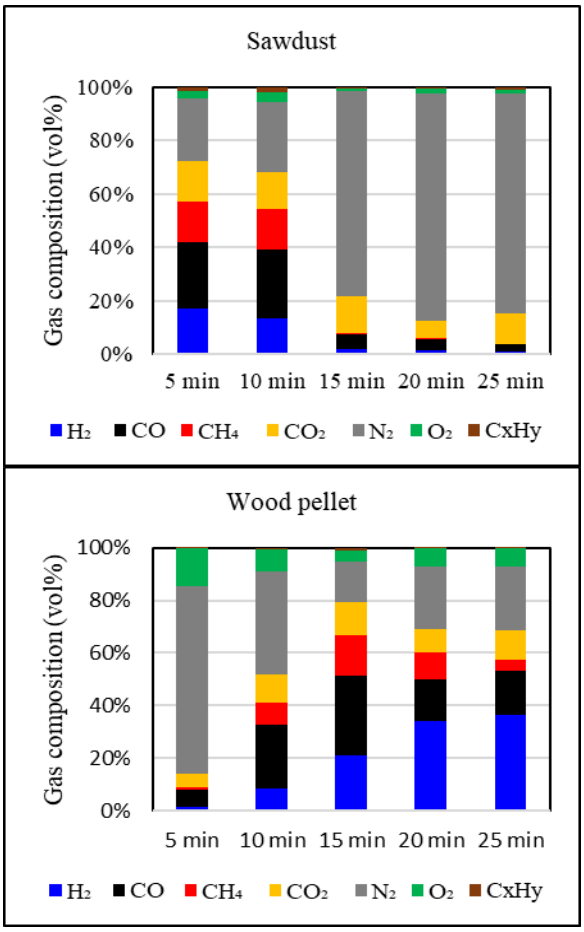


Figure 3. Results of gas composition analysis of wood pellets and saw dust at 800 °C in steam agent

At 800 °C with steam as the gasifying agent, wood pellets produced syngas rich in H_2 (average 20.93 %) and CO (18.79 %), markedly higher than sawdust (H_2 7.26 %, CO 12.75 %), while CH_4 contents were comparable (~8 %). This difference is primarily attributed to the dense structure of wood pellets, which helps maintain higher temperatures and longer reaction times, thereby promoting steam decomposition and the conversion of CO_2 into H_2 and CO, ultimately enhancing the calorific value and energy efficiency of the syngas.

CONCLUSION

Experimental results show that, Steam gasification at ~900 °C with wood pellets produced the highest and most stable H_2 yields, while CO_2 gasification favored CO-rich syngas but with much lower H_2. Wood pellets outperformed sawdust in H_2 and CO production due to better heat retention and longer residence time, highlighting the combined influence

of temperature, gasifying agent, and feedstock form on syngas quality. Therefore, the optimal condition for producing H_2-rich syngas from commercial wood pellets in this system is steam gasification at approximately 900 °C, which ensures high H_2 yield, minimizes non-combustible components, and enhances the calorific value of the product gas.

Acknowledgements: This research was conducted with the support of the SEED research group, University of Science and Technology of Hanoi.

References

1. W. Li, Q. Li, R. Chen, Y. Wu, and Y. Zhang, "Investigation of hydrogen production using wood pellets gasification with steam at high temperature over 800 °C to 1435 °C," *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 39, no. 11, pp. 5580-5588, Apr. 2014.
2. P. Sarabhorn *et al.*, "Investigation of wood pellet gasification in a novel pilot-scale fixed-bed decoupling gasifier," *Fuel*, vol. 352, p. 129025, Nov. 2023.
3. M. Schmid, M. Beirow, D. Schweitzer, G. Waizmann, R. Spörl, and G. Scheffknecht, "Product gas composition for steam-oxygen fluidized bed gasification of dried sewage sludge, straw pellets and wood pellets and the influence of limestone as bed material," *Biomass Bioenergy*, vol. 117, pp. 71-77, Oct. 2018.
4. D. Schweitzer *et al.*, "Steam gasification of wood pellets, sewage sludge and manure: Gasification performance and concentration of impurities," *Biomass Bioenergy*, vol. 111, pp. 308-319, Apr. 2018.
5. M. Di Marcello, G. A. Tsalidis, G. Spinelli, W. de Jong, and J. H. A. Kiel, "Pilot scale steam-oxygen CFB gasification of commercial torrefied wood pellets. The effect of torrefaction on the gasification performance," *Biomass Bioenergy*, vol. 105, pp. 411-420, Oct. 2017.
6. R. Timsina *et al.*, "Experimental evaluation of wood and grass pellets in a bubbling fluidized bed gasifier," *Energy Rep.*, vol. 9, pp. 4049-4058, Dec. 2023,
7. R. Alamsyah, E. H. Loebis, E. Susanto, L. Junaidi, and N. C. Siregar, "An Experimental Study on Synthetic Gas (Syngas) Production through Gasification of Indonesian Biomass Pellet," *Energy Procedia*, vol. 65, pp. 292-299, Jan. 2015.
8. G. Teixeira, L. Van de Steene, E. Martin, F. Gelix, and S. Salvador, "Gasification of char from wood pellets and from wood chips: Textural properties and thermochemical conversion along a continuous fixed bed," *Fuel*, vol. 102, pp. 514-524, Dec. 2012.
9. E.S. Aydin, O. Yucel, and H. Sadikoglu, "Experimental study on hydrogen-rich syngas production via gasification of pine cone particles and wood pellets in a fixed bed downdraft gasifier," *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 44, no. 32, pp. 17389-17396, June 2019.
10. T. Emiola-Sadiq, L. Zhang, and A. Dalai, "Catalytic steam gasification of soy hull pellets in a fluidized bed gasifier," *J. Energy Inst.*, vol. 111, p. 101385, Dec. 2023.

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO ĐIỆN CỰC THANH NANO TIO_2 ỨNG DỤNG TRONG TẠO HYDRO

Trần Văn Nghĩa[1], Trần Ngọc Anh, Vũ Hoàng Hướng[1], Nguyễn Huy Tiệp[2], Phạm Đức Thắng[1], Lưu Mạnh Quỳnh[1], Nguyễn Duy Thiện[1], Đào Quang Duy[1,3,*]

[1]Khoa Vật lý, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội, Số 334 Nguyễn Trãi, Thanh Xuân, Hà Nội
[2] Khoa Vật lý, Trường Đại học Công nghệ, Đại học Quốc gia Hà Nội, Số 144 Xuân Thủy, Cầu Giấy, Hà Nội
[3] Khoa Công nghệ và Kỹ thuật tiên tiến, Trường Đại học Việt Nhật, Đại học Quốc Gia Hà Nội, Đường Lưu Hữu Phước, Từ Liêm, Hà Nội

Email: quangduy0312000@gmail.com

Tóm tắt:

Chúng tôi trình bày về nghiên cứu chế tạo điện cực thanh nano TiO_2 ứng dụng trong phản ứng sinh hydro. Điện cực thanh nano TiO_2 pha rutile được chế tạo thành công trên đế thiếc oxit pha tạp flo (FTO) bằng phương pháp thủy nhiệt đơn giản. Các phép đo hình thái bề mặt và cấu trúc tinh thể thể hiện rằng các thanh nano mọc thẳng hàng, phân bố đồng đều, có dạng lăng trụ với tiết diện đa giác, và có cấu trúc tinh thể dạng rutile. Phương pháp quét thế tuyến tính chứng minh điện cực TiO_2 đạt hoạt tính vượt trội so với đế FTO, với thế quá áp 275 mV tại mật độ dòng 10 $mA.cm^{-2}$ cho phản ứng sinh hydro. Kết quả này khẳng định tiềm năng ứng dụng của TiO_2 pha rutile trong việc phát triển các điện cực xúc tác hiệu quả, bền vững và chi phí thấp cho sản xuất hydro từ nước.

Từ khóa: Tách nước, TiO_2, Phản ứng phát sinh hydro.

GIỚI THIỆU

Trong bối cảnh khủng hoảng năng lượng và biến đổi khí hậu toàn cầu, việc tìm kiếm và phát triển các nguồn năng lượng sạch, bền vững đã trở thành một ưu tiên cấp thiết [1]. Hydro, được tạo ra từ quá trình điện phân nước, đang nổi lên như một nguồn năng lượng xanh đầy hứa hẹn [2]. Tuy nhiên, việc triển khai công nghệ này trên quy mô lớn vẫn còn gặp nhiều thách thức, chủ yếu do tính động học phản ứng chậm và chi phí cao của các chất xúc tác [3].

Để giải quyết vấn đề này, việc nghiên cứu các vật liệu xúc tác hiệu quả, bền bỉ và có giá thành thấp từ những nguyên tố phổ biến trong tự nhiên là vô cùng quan trọng. Vì thế, các vật liệu như Pt, $NiFeO_x$, MoS_2 đang được nghiên cứu rộng rãi cho cả phản ứng sinh hydro (HER) và sinh oxy (OER) [4-6]. Trong số các vật liệu tiềm năng, oxit bán dẫn TiO_2 là một ứng cử viên sáng giá nhờ vào tính ổn định hóa học vượt trội, chi phí thấp và an toàn với môi trường. Mặc dù vậy, TiO_2 ở dạng khối thường có hoạt tính xúc tác không cao và độ dẫn điện kém, làm hạn chế hiệu quả ứng dụng.

Nghiên cứu của chúng tôi đề xuất một giải pháp thông qua việc thiết kế cấu trúc nano cho vật liệu. Cụ thể, chúng tôi đã chế tạo thành công điện cực thanh nano TiO_2 pha rutile (R-TiO_2) trực tiếp trên đế thiếc oxit pha tạp flo (FTO) bằng phương pháp thủy nhiệt đơn giản. Vật liệu thu được gồm các thanh nano mọc thẳng hàng, phân bố đồng đều, có dạng lăng trụ với tiết diện đa giác và đặc trưng cho pha rutile. Đáng chú ý, thấy điện cực R-TiO_2 thể hiện hoạt tính xúc tác vượt trội so với đế FTO, đạt mật độ dòng 10 $mA.cm^{-2}$ cho phản ứng sinh hydro chỉ với thế quá áp (η_{10}) 275 mV, thấp hơn đáng kể so với 376 mV của đế FTO.

THỰC NGHIỆM

Chế tạo thanh nano TiO_2: Quá trình chế tạo thanh nano R-TiO_2 bắt đầu bằng công đoạn làm sạch các đế FTO bằng phương pháp siêu âm lần lượt trong dung dịch HCl 0,48 M, nước khử ion, acetone và isopropyl. Tiếp theo, thanh nano R-TiO_2 được chế tạo trên đế FTO bằng phương pháp thủy nhiệt theo các bước sau:

- Bước 1: Chuẩn bị dung dịch tiền chất bằng cách hòa tan 0,48 mL Titanium Butoxide ($Ti(OC_4H_9)_4$) trong 40 mL dung dịch HCl 6 M.

- Bước 2: Quá trình thủy nhiệt được tiến hành trong bình Teflon ở nhiệt độ 170 °C trong 8 giờ để hình thành các cấu trúc nano trên bề mặt đế. Sau khi phản ứng hoàn tất, mẫu được lấy ra, rửa kỹ bằng nước khử ion để loại bỏ tạp chất, sau đó sấy khô ở 100 °C trong không khí [7].

Phổ nhiễu xạ tia X (XRD) được đo bằng hệ thống Empyrean Panalytical tại Khoa Vật lý, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội

nhằm xác định cấu trúc tinh thể của mẫu. Ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) được chụp bằng kính hiển vi điện tử quét (JSM-IT800).

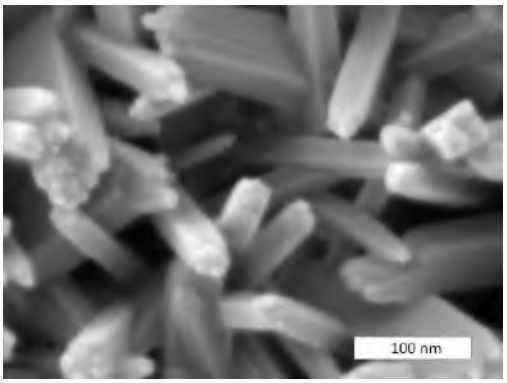
Phép đo điện hóa: Các phép đo được thực hiện bằng máy đo điện hóa CHI660C (CH Instruments) trong dung dịch điện ly KOH 1 M. Hoạt tính xúc tác cho phản ứng HER và OER được đánh giá trong hệ ba điện cực, gồm điện cực làm việc là R-TiO_2, điện cực đối là thanh carbon và điện cực tham chiếu là Hg/HgO. Thế đo được quy đổi từ thang Hg/HgO sang thang điện cực hydro chuẩn (RHE) theo công thức [7]:

$$E_{RHE} = E_{Hg/HgO} + E^0_{Hg/HgO} + 0{,}059pH$$

với pH của dung dịch KOH 1 M xấp xỉ 14 và $E^0_{Hg/HgO}$ bằng 0,098. Quét thế tuyến tính (LSV) được thực hiện trong khoảng 0,2 V đến -0,6 V vs RHE cho HER và 1,4-2,4 V vs RHE cho OER, với tốc độ quét là 0,05 $V.s^{-1}$.

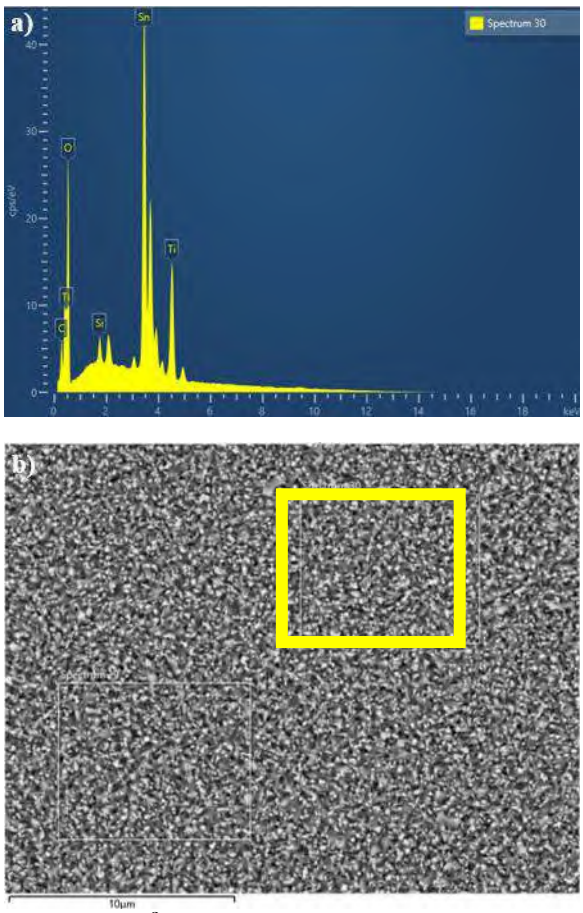
KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Hình 1 thể hiện bề mặt đế FTO được bao phủ đồng đều bởi các cấu trúc nano TiO_2 dạng thanh với mật độ cao. Những thanh nano này chủ yếu bám chắc vào đế, đảm bảo sự liên kết vững chắc giữa vật liệu và nền dẫn điện, từ đó duy trì độ ổn định cơ học trong quá trình phản ứng điện hóa. Về hình dạng, các thanh nano có dạng lăng trụ với tiết diện đa giác, chiều dài trung bình cạnh đa giác dao động trong khoảng 20-50 nm. Cấu trúc dạng thanh không chỉ làm tăng diện tích bề mặt tiếp xúc với dung dịch điện ly, giúp cải thiện khả năng trao đổi ion và tải điện, mà còn rút ngắn quãng đường khuếch tán của các hạt tải, từ đó nâng cao hiệu suất hoạt động của điện cực. Sự kết hợp giữa diện tích bề mặt lớn và sự liên kết chắc chắn với đế hứa hẹn mang lại hiệu suất cao và độ bền lâu dài cho điện cực trong vận hành thực tế.

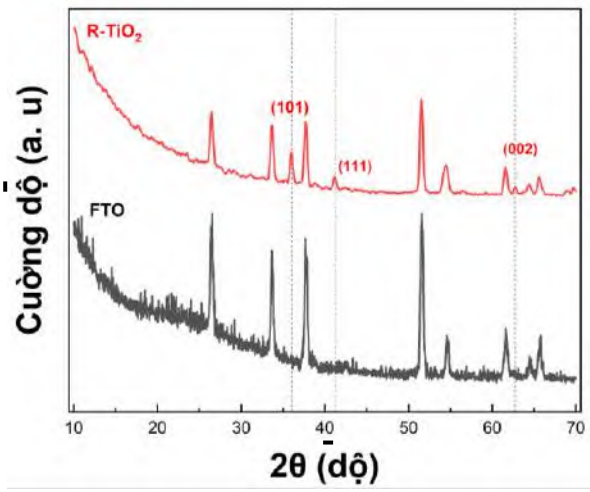


Hình 1: Ảnh SEM của mẫu TiO_2 được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt trên đế FTO

Sự hiện diện của TiO_2 trên bề mặt được khẳng định qua phổ tán sắc năng lượng tia X (EDS) ở Hình 2. Phổ ghi nhận các đỉnh đặc trưng của titan và oxy, phù hợp với hình thái cấu trúc nano quan sát ở Hình 1. Ngoài ra, các đỉnh của Sn và Si có cường độ lớn xuất phát từ lớp dẫn điện FTO và nền thủy tinh SiO_2.

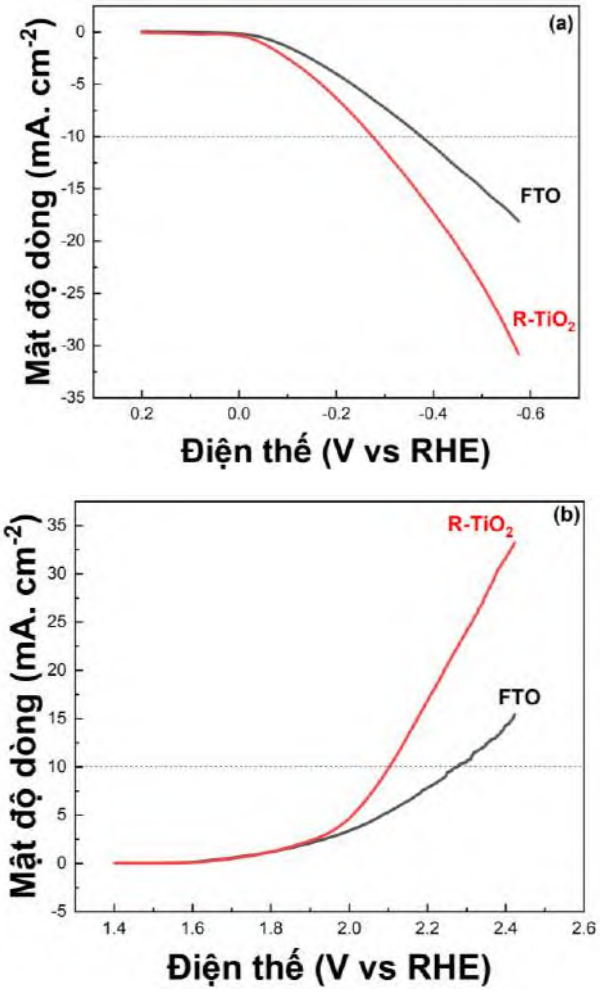


Hình 2: (a) Phổ EDS của mẫu điện cực R-TiO_2 trên đế FTO; (b) ảnh SEM của mẫu điện cực R-TiO_2 trên đế FTO. Hình chữ nhật là vùng phân tích EDS



Hình 3: Phổ XRD của đế FTO và mẫu R-TiO_2 trên đế FTO

Hình 3 thể hiện phổ XRD của đế FTO và lớp R-TiO_2 được tổng hợp. Các đỉnh đặc trưng của FTO xuất hiện tại 2θ = 26,5°, 33,8° và 51,6°, tương ứng với các mặt phẳng (110), (101) và (211) của SnO_2 pha tetragonal (JCPDS No. 46-1088). Độ sắc nét và cường độ của các đỉnh này chứng tỏ đế FTO có kết tinh tốt, đồng nhất về cấu trúc, tạo điều kiện thuận lợi cho sự bám dính và tăng trưởng của TiO_2. Sau quá trình thủy nhiệt, các đỉnh mới xuất hiện tại 2θ = 36,1°, 41,2° và 62,7°, tương ứng với các mặt phẳng (101), (111) và (002) của TiO_2 pha rutile (JCPDS 21-1276). Cường độ và độ sắc nét của các đỉnh rutile cho thấy vật liệu thu được có độ kết tinh cao, phù hợp với hình thái thanh nano quan sát trong ảnh SEM và thành phần hóa học xác nhận từ phổ EDS. Sự xuất hiện rõ ràng của các đỉnh này khẳng định quá trình thủy nhiệt đã chế tạo thành công lớp TiO_2 tinh thể pha rutile, bám chắc và phân bố đồng đều trên bề mặt đế FTO.



Hình 4: Đường cong LSV so sánh hoạt tính (a) HER và (b) OER của các mẫu điện cực

Hoạt tính điện hóa: Hình 4a và Hình 4b thể hiện đường cong thế quét tuyến tính (LSV) cho phản ứng HER và OER của đế FTO và điện cực R-TiO_2 trong dung dịch 1 M KOH. Các số liệu điện hóa được tổng hợp trong Bảng 1. Với HER, đế FTO trần đạt mật độ dòng -10 mA.cm^{-2} tại η_{10} 376 mV, trong khi R-TiO_2 chỉ cần 275 mV, giảm 101 mV. Với OER, mật độ dòng 10 mA.cm^{-2} đạt được ở thế quá áp 872 mV đối với R-TiO_2, thấp hơn 173 mV so với FTO (1045 mV). η_{10} ở mỗi phản ứng được xác định bằng cách trừ thế nhiệt động của phản ứng (0 V vs RHE đối với HER và 1,23 V vs RHE đối với OER) ra khỏi thế đo được trên đường cong LSV tại mật độ dòng 10 mA.cm^{-2}. Sự cải thiện này phản ánh hoạt tính xúc tác vượt trội của cấu trúc thanh nano TiO_2, bắt nguồn từ diện tích bề mặt hoạt động lớn hơn và khả năng vận chuyển hạt tải hiệu quả hơn, giúp cung cấp nhiều vị trí phản ứng và tăng cường động học của cả HER và OER. Điện cực R-TiO_2, dù được chế tạo bằng phương pháp thủy nhiệt đơn giản, đã đạt hiệu suất điện hóa cho phản ứng sinh hydro tương đương với nhiều công bố quốc tế. Kết quả này khẳng định phương pháp chế tạo đề xuất vừa đơn giản, vừa có khả năng tạo ra điện cực xúc tác hiệu quả.

Bảng 1: Giá trị η_{10} của các mẫu điện cực khác nhau trong phản ứng HER và OER

	η_{10} (mV)	η_{10}(mV)
	HER	**OER**
FTO	376	1045
R-TiO_2	275	872

KẾT LUẬN

Chúng tôi đã chế tạo thành công điện cực thanh nano TiO_2 pha rutile trên nền FTO bằng phương pháp thủy nhiệt đơn giản. Đế FTO, với độ dẫn điện tốt và tính ổn định hóa học cao, được sử dụng làm nền dẫn và tiếp xúc điện trong các phép đo điện hóa. Vật liệu thu được gồm các thanh nano mọc thẳng hàng, phân bố đồng đều, hình lăng trụ tiết diện đa giác, có độ kết tinh cao và hoàn toàn ở pha rutile, tạo nên mạng lưới ba chiều thông thoáng, thuận lợi cho khuếch tán ion và vận chuyển điện tích. So sánh với FTO trần có thế quá áp khoảng 376 mV tại mật độ dòng 10 mA.cm^{-2}, điện cực R-TiO_2 chỉ yêu cầu 275 mV ở cùng điều kiện, cho thấy hoạt tính vượt trội. Sự cải thiện này đến từ diện tích bề mặt hoạt động lớn và khả năng vận chuyển điện tích hiệu quả của cấu trúc thanh nano, từ đó thúc đẩy động học phản ứng. Kết quả khẳng định TiO_2 pha rutile trên FTO là hệ điện cực xúc tác hiệu quả, bền vững và chi phí thấp cho sản xuất hydro từ điện phân nước.

Lời cám ơn

Nghiên cứu/bài báo này được hỗ trợ bởi đề tài mã số QG.24.70 và nhóm nghiên cứu mạnh của Đại học Quốc gia Hà Nội.

Tài liệu tham khảo

1. IPCC, Climate Change 2023: Synthesis Report, Contribution of Working Groups I, II and III to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, IPCC, Geneva, Switzerland, (2023)
2. F. Dawood, M. Anda, G. M. Shafiullah, Int. J. Hydrogen Energy, 45, 3847-3869, (2020).
3. Y. Li, Y. Zhou, J. Wang, J. Mater. Chem. A, 9, 1495-1527, (2021)
4. A. Raveendran, M. Chandran, R. Dhanusuraman, RSC Adv., 13, 3843-3876, (2023).
5. Tae-Hwan Oh, Int. J. Hydrogen Energy, 45, 6789-6805, (2020).
6. Yaowen Zhang, Xue Jiang, Zemeng Dong, Lei Wang, RSC Adv., 13, 12345-12367, (2023)
7. H. Suryawanshi, D. R. Patil, Techno-Societal 2018, 963-970, (2019)
8. S. Niu, S. Li, Y. Du, X. Han, P. Xu, ACS Energy Lett., 5, 1083-1087, (2020).

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO KEO MICRO-NANO Cu@Ag BẰNG PHƯƠNG PHÁP KHỬ PHA LỎNG

Nguyễn Thương Thảo[1,*], Kiều Xuân Hậu[2], Nguyễn Huy Ngọc[2], Phạm Thị Thanh[2], Nguyễn Hải Yến[2], Nguyễn Văn Toàn[2], Nguyễn Đức Toàn[3], Nguyễn Huy Dân[2]

[1]Trường Đại học Khoa học và Công nghệ Hà Nội, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, Số 18 Hoàng Quốc Việt, Nghĩa Đô, Hà Nội
[2]Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, Số 18 Hoàng Quốc Việt, Nghĩa Đô, Hà Nội
[3]Viện Vật lý, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, Số 10 Đào Tấn, Giảng Võ, Hà Nội

*Email: thaont2410927@usth.edu.vn

Tóm tắt

Keo dẫn điện đóng vai trò quan trọng trong việc gắn kết các linh kiện điện tử. Trong đó, keo bạc đã được sử dụng rộng rãi nhờ có độ dẫn điện cao, nhưng vẫn còn nhiều hạn chế. Các hạt lõi-vỏ Cu@Ag là giải pháp nhằm khắc phục hiện tượng di điện hóa của bạc, tăng cường cơ tính và giảm chi phí chế tạo keo. Nghiên cứu này phát triển quy trình tổng hợp keo dẫn điện micro-nano Cu@Ag bằng phương pháp khử pha lỏng với lõi đồng có đường kính 1-3 µm được phủ bằng lớp vỏ bạc kích thước nm. Tỷ phần khối lượng Ag được thay đổi trong khoảng 0-10 % thông qua phản ứng thế trong dung dịch $AgNO_3$. Quá trình thử nghiệm keo Cu@Ag chế tạo cho thấy keo dẫn điện tốt và có độ bền cơ học cao. Những kết quả thu được góp phần mở rộng hướng tiếp cận trong việc tổng hợp keo dẫn điện hiệu suất cao với giá thành thấp.

Từ khóa: Keo dẫn điện, cấu trúc lõi-vỏ Cu@Ag, phương pháp khử pha lỏng.

GIỚI THIỆU

Cùng với sự phát triển của các thiết bị nhiệt điện, vi mạch bán dẫn,… nhu cầu về một loại vật liệu nhằm kết nối các phần tử trong thiết bị cũng tăng cao [1]. Trong đó, keo dẫn điện (electrically conductive adhesives - ECAs) đang nổi lên như giải pháp thay thế thân thiện với môi trường cho hợp kim thiếc-chì trong kết nối linh kiện điện tử, nhờ ưu điểm trọng lượng nhẹ, dễ gia công và khả năng đóng rắn ở nhiệt độ thấp [2]. Ag được sử dụng phổ biến trong ECAs do độ dẫn điện cao và khả năng chống oxy hóa tốt. Tuy nhiên, Ag có giá thành cao và dễ xảy ra hiện tượng di điện hoá (Electrochemical Migration - ECM), làm giảm chất lượng của keo [3, 4]. Để khắc phục các nhược điểm của Ag, người ta xem xét việc sử dụng Cu để chế tạo keo. Cu có khả năng dẫn điện cao, chi phí thấp hơn Ag. Tuy nhiên, Cu dễ bị oxy hoá [5] thành CuO và Cu_2O, gây khó khăn trong quá trình tổng hợp và bảo quản. Vì vậy, các nhà khoa học đã nghiên cứu phương pháp tổng hợp các vi hạt có cấu trúc lõi-vỏ Cu@Ag nhằm khắc phục các nhược điểm do đặc tính của Cu, Ag. Lớp Ag bao bọc xung quanh lõi Cu làm tăng khả năng dẫn điện của và khả năng chống oxy hoá so với Cu nguyên chất [6-8].

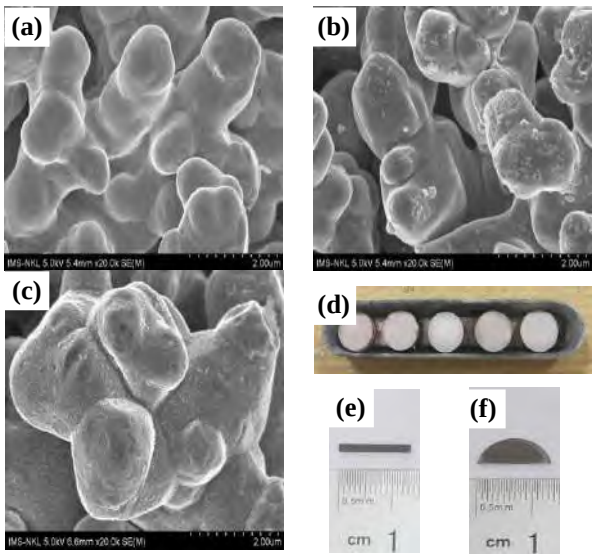
Trong nghiên cứu này, chúng tôi phát triển quy trình tổng hợp keo dẫn điện micro - nano Cu@Ag bằng phương pháp khử pha lỏng, với lõi đồng kích thước 1-3 µm phủ lớp bạc nano thông qua phản ứng thế trong dung dịch $AgNO_3$. Tỷ lệ khối lượng Cu được điều chỉnh từ 0-10 % nhằm tối ưu độ dẫn điện, độ bền cơ học và giảm giá thành keo.

THỰC NGHIỆM

Các hoá chất được sử dụng bao gồm bột Cu kích thước 1-3 µm, bạc nitrat ($AgNO_3$), polyvidone (PVP), axit axetic, acetone, ethanol, ethylene glycol (EG) và axit formic với độ tinh khiết cấp phân tích. Phân tán bột Cu trong acetone, rung siêu âm 10 phút để loại bỏ tạp chất hữu cơ và phá vỡ kết tụ. Sau đó gạn dung môi, rửa lại bằng ethanol. Tiếp đó, phân tán Cu trong CH_3COOH theo tỷ lệ 1:10 và khuấy từ 10 phút ở nhiệt độ phòng để loại bỏ oxit Cu. Sản phẩm sau phản ứng được rửa bằng ethanol hai lần để loại bỏ axit dư và muối hòa tan. Trong quá trình tổng hợp, tỷ lệ khối lượng Cu và $AgNO_3$ được thay đổi nhằm điều chỉnh hàm lượng Ag trong các hạt Cu@Ag. EG được sử dụng để phân tán bột Cu và hoà tan $AgNO_3$ trong quá trình phản ứng. Đổ từ từ dung dịch $AgNO_3$ vào huyền phù Cu trong khi duy trì khuấy từ ở 60 ^oC, tốc độ 300 rpm trong 15 phút. Đồng thời, một lượng nhỏ HCOOH được bổ sung thêm vào nhằm tăng hiệu suất phản ứng: $Cu + 2AgNO_3 \rightarrow Cu(NO_3)_2 + 2Ag$. Ly tâm dung dịch với tốc độ 4.000 rpm trong 5 phút để thu được Cu@Ag. Cuối cùng, Cu@Ag được rửa sạch bằng ethanol.

Bảng 1. Các mẫu đã chế tạo

Kí hiệu	Đường kính hạt Cu (µm)	Hàm lượng Ag (wt%)
Cu1@Ag0	1	0
Cu2@Ag0	2	0
Cu3@Ag0	3	0
Cu1@Ag6	1	6
Cu2@Ag6	2	6
Cu3@Ag6	3	6
Cu1@Ag2	1	2
Cu1@Ag4	1	4
Cu1@Ag8	1	8
Cu1@Ag10	1	10

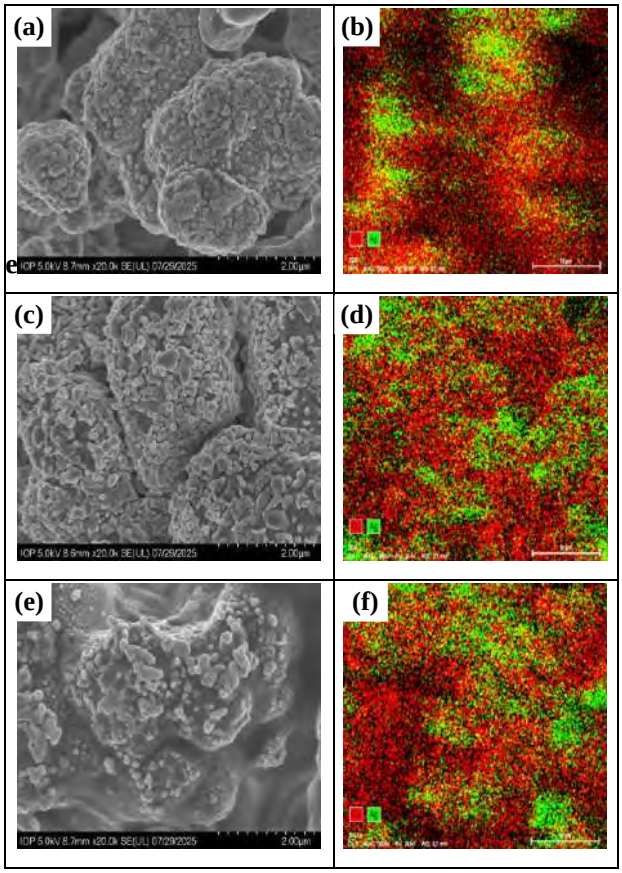


Hình 1: Ảnh SEM của các hạt Cu có kích thước khác nhau (a-c), ảnh các mẫu Cu@Ag sau thiêu kết (d), mẫu đo điện trở (e) và độ cứng (f)

Để khảo sát độ dẫn điện và cơ tính, bột Cu@Ag được trộn với PVP (tỷ lệ 1 %). Sau đó, hỗn hợp được ép viên ở áp suất 1.000 psi và thiêu kết ở 300 °C trong 2 h trong môi trường khí Argon. Hình thái bề mặt, phân bố nguyên tố và hàm lượng các nguyên tố của mẫu được khảo sát bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM) kết hợp phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX). Điện trở được đo bằng phương pháp 4 mũi dò. Độ cứng của mẫu được đo bằng phương pháp Vickers. Bảng 1 liệt kê các mẫu Cu@Ag đã được chế tạo. Hình 1 cho thấy ảnh SEM của các hạt Cu trước khi bọc phủ Ag (a, b, c), ảnh các mẫu Cu@Ag sau thiêu kết (d), mẫu đo điện trở (e) và mẫu đo độ cứng (f).

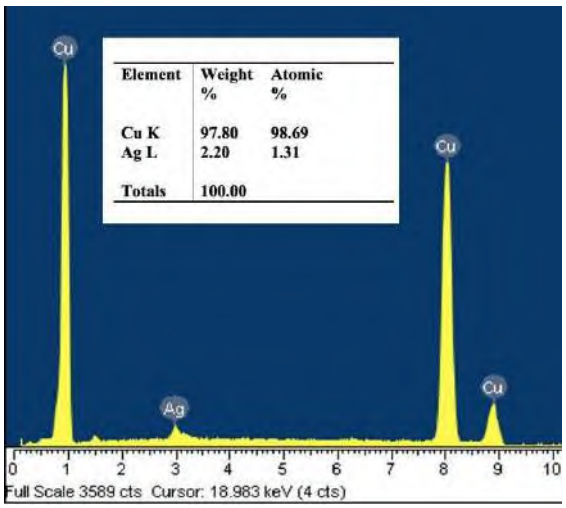
KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Hình 2 trình bày ảnh SEM (a, c, e) và ảnh phân bố nguyên tố (b, d, f) của các mẫu Cu@Ag được chế tạo với cùng tỷ lệ phần trăm khối lượng Ag nhưng khác nhau về kích thước lõi Cu. Có thể nhận thấy rằng khi kích thước lõi Cu giảm, lớp Ag kích thước nanomet phủ trên bề mặt có xu hướng bám kín và đồng đều hơn. Nguyên nhân cơ bản của hiện tượng trên liên quan đến cơ chế tạo hạt và phát triển lớp vỏ Ag trong quá trình khử pha lỏng. Kích thước hạt Cu nhỏ hơn làm tăng diện tích phản ứng, khiến tốc độ khử Ag tăng lên và dẫn đến tốc độ hình thành mầm Ag trên bề mặt bột Cu cao hơn. Điều này thúc đẩy sự hình thành lớp Ag đồng nhất, hạn chế sự phát triển của các hạt bạc kích thước lớn trên bề mặt. Nhờ vậy, bề mặt hạt Cu mịn hơn, đồng thời lớp Ag bám dính chắc chắn, khó bị bong ra do sự va chạm giữa các hạt trong quá trình phản ứng [9]. Ngoài ra, ảnh phân bố nguyên tố cho thấy sự phân bố của Cu và Ag phù hợp với quan sát từ ảnh SEM.



Hình 2: Ảnh SEM và ảnh phân bố nguyên tố của các mẫu Cu1@Ag6 (a, b), Cu2@Ag6 (c, d) và Cu3@Ag6 (e, f)

Những kết quả thu được đã chứng tỏ rằng quá trình phủ Ag diễn ra khá đồng nhất. Điều này có ý nghĩa quan trọng trong việc tối ưu hóa tính chất của hệ Cu@Ag, bởi lớp Ag phủ liên tục không chỉ cải thiện độ dẫn điện mà còn góp phần nâng cao cơ tính của vật liệu.



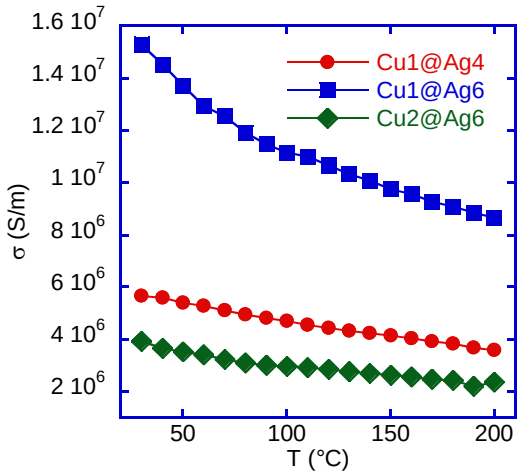
Hình 3: Phổ EDX của mẫu Cu1@Ag2

Hình 3 thể hiện phổ EDX của mẫu đại diện Cu1@Ag2. Các đỉnh đặc trưng quan sát được tương ứng với sự hiện diện của hai nguyên tố Cu và Ag. Phổ EDX không xuất hiện đỉnh tạp của các nguyên tố khác và cho thấy tỷ lệ phần trăm khối lượng Ag thu được gần với tỷ phần danh định. Điều này chứng tỏ các hạt Cu@Ag không bị oxy hóa và quá trình tổng hợp không đưa vào các tạp chất ngoài ý muốn, từ đó khẳng định hiệu suất của quá trình phủ Ag lên lõi Cu.

Bảng 2: Tỷ phần Ag danh định và phân tích từ phổ EDX của các mẫu

Mẫu	Danh định (wt%)	Phân tích (wt%)
Cu1@Ag6	6	9,72
Cu2@Ag6	6	9,55
Cu3@Ag6	6	9,45
Cu1@Ag2	2	2,2
Cu1@Ag10	10	17,35

Kết quả phân tích EDX của một số mẫu tiêu biểu (Bảng 2) cho thấy hàm lượng bạc trong các mẫu Cu@Ag tăng dần theo tỷ lệ Ag được đưa vào trong quá trình tổng hợp. Cụ thể, các mẫu có tỷ phần danh định Ag từ 2-10 wt% đều cho giá trị phân tích thực tế cao hơn. Tuy nhiên, xu hướng biến đổi vẫn duy trì sự tăng đơn điệu, phản ánh rằng hàm lượng Ag của các mẫu được điều chỉnh bởi tỷ lệ Ag ban đầu. Sự sai khác giữa giá trị danh định và giá trị phân tích có thể do quá trình rửa bột Cu trước khi phản ứng và do độ chính xác của phép đo EDX. Nhìn chung, xu hướng biến đổi hàm lượng Ag theo tỷ lệ danh định là phù hợp.

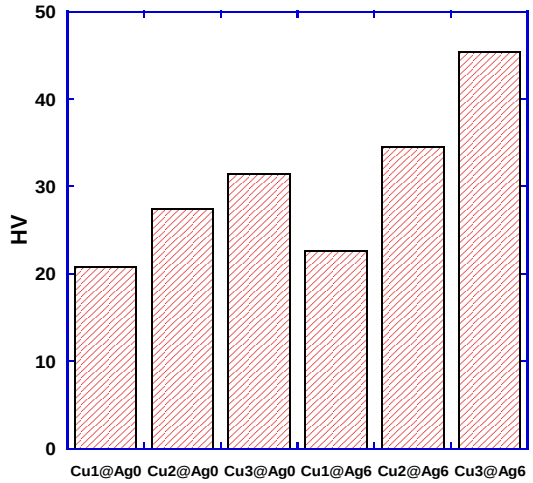


Hình 4: Độ dẫn điện của các mẫu với kích thước lõi Cu và hàm lượng Ag khác nhau (Cu1@Ag6 Cu2@Ag6 và Cu1@Ag4)

Hình 4 thể hiện sự thay đổi độ dẫn điện (σ) theo nhiệt độ (T) của một số mẫu Cu@Ag với kích thước lõi Cu và tỷ phần Ag khác nhau trong khoảng nhiệt độ 30-200 °C. Ta thấy, độ dẫn điện của tất cả các mẫu đều giảm khi nhiệt độ tăng. Điều này phù hợp với bản chất kim loại, vì khi nhiệt độ tăng, dao động của các ion trong mạng tinh thể cũng tăng, làm cản trở chuyển động của các điện tử tự do. So sánh độ dẫn điện của các mẫu cho thấy hai xu hướng rõ rệt. Thứ nhất, với cùng hàm lượng Ag, mẫu có lõi Cu nhỏ hơn (Cu1@Ag6) thể hiện độ dẫn điện cao hơn so với mẫu có lõi Cu lớn hơn (Cu2@Ag6). Cụ thể, ở 30 °C, độ dẫn điện của mẫu Cu1@Ag6 đạt khoảng 1,5.10^7 S/m, trong khi mẫu Cu2@Ag6 chỉ đạt xấp xỉ 4.10^6 S/m. Như vậy, kích thước hạt ảnh hưởng mạnh đến tính dẫn điện của keo. Các hạt nhỏ hơn tạo liên kết chặt chẽ hơn, dẫn đến quá trình di chuyển của điện tử tự do thuận lợi hơn. Ngoài ra, sự phân bố đồng nhất của lớp Ag khi lõi Cu nhỏ cũng làm giảm mật độ khuyết tật và cản trở sự oxy hóa của Cu, từ đó cải thiện khả năng dẫn điện. Thứ hai, với cùng kích thước lõi Cu, mẫu có tỷ lệ Ag cao hơn (Cu1@Ag6) thể hiện độ dẫn điện vượt trội so với mẫu có hàm lượng Ag thấp hơn (Cu1@Ag4). Việc tăng hàm lượng Ag giúp hình thành mạng lưới Ag liên tục, cải thiện sự kết nối điện tử giữa các hạt. Tóm lại, việc giảm kích thước lõi Cu và tăng hàm lượng Ag đều góp phần quan trọng trong việc cải thiện độ dẫn điện của vật liệu Cu@Ag. Sự tối ưu đồng thời hai yếu tố này có thể nâng cao đáng kể hiệu suất của keo dẫn điện Cu@Ag.

Các mẫu Cu@Ag tổng hợp trong nghiên cứu đã đạt được độ dẫn điện ở mức có thể cạnh tranh với các

vật liệu hàn truyền thống như hợp kim Sn-Pb (có σ ≈ 10^6 S/m).



Hình 5: Độ cứng HV của một số mẫu sau thiêu kết

Kết quả đo độ cứng Vickers (HV) của các mẫu Cu@Ag được thể hiện trong hình 5. Với các mẫu chưa phủ Ag (Cu1@Ag0, Cu2@Ag0 và Cu3@Ag0) giá trị độ cứng tăng dần theo kích thước hạt, đạt lần lượt khoảng 21, 27 và 31 HV. Xu hướng này cho thấy hạt Cu kích thước lớn hơn làm tăng khả năng chịu tải và độ cứng tổng thể của vật liệu. Sau khi được phủ Ag, tất cả các mẫu Cu@Ag đều có độ cứng cao hơn so với mẫu không phủ. Cụ thể, các mẫu Cu1@Ag6, Cu2@Ag6 và Cu3@Ag6 lần lượt đạt cỡ 23, 35 và 45 HV. Sự gia tăng này có thể được lý giải bằng cấu trúc lõi-vỏ, trong đó lớp vỏ Ag không chỉ bảo vệ lõi Cu khỏi quá trình oxy hóa mà còn củng cố liên kết giữa các hạt, nhờ đó nâng cao độ bền cơ học của vật liệu. Hiệu ứng này rõ rệt hơn khi kích thước hạt Cu lớn, sự kết hợp giữa lõi Cu cứng chắc và lớp phủ Ag bền mang lại tác dụng cộng hưởng trong việc cải thiện độ cứng. Các mẫu Cu@Ag đều có độ cứng cao hơn rõ rệt so với hợp kim hàn Sn-Pb (10-15 HV), cho thấy keo dẫn điện nền Cu@Ag có tiềm năng ứng dụng thay thế hợp kim truyền thống.

KẾT LUẬN

Keo dẫn điện Cu@Ag với lõi Cu kích thước 1-3 µm và lớp vỏ Ag kích thước nm đã được chế tạo thành công bằng phương pháp khử pha lỏng. Kích thước hạt Cu và hàm lượng Ag phủ ảnh hưởng mạnh đến độ dẫn điện và cơ tính của mẫu. Khi kích thước lõi Cu giảm, lớp Ag bao phủ trở nên liên tục và đồng đều hơn, giúp hạn chế quá trình oxy hóa và cải thiện khả năng dẫn điện giữa các hạt. Lớp phủ Ag làm tăng cường độ cứng của keo Cu@Ag, cao hơn nhiều so với hợp kim hàn thông thường. Kết quả thu được mở ra tiềm năng của keo Cu@Ag trong các ứng dụng thực tế.

Lời cảm ơn: Công trình này được thực hiện với sự hỗ trợ kinh phí của đề tài khoa học và công nghệ cấp quốc gia, mã số KC.02.06/21-30.

Tài liệu tham khảo

1. W. Yang, W. Zheng, S. Hu, Materials Letters, 299, 129781 (2021).
2. Y. Li, D. Lu, C. Wong, Electrical Conductive Adhesives with Nanotechnologies, Springer, New York (2009).
3. Q. Gao, W. Zhou, Z. Xia, Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 34, 1585 (2023).
4. B. Liao, H. Wang, L. Kang, J. Mater. Sci-Mater EL. 32, 5680 (2021)
5. S. Magdassi, M. Grouchko, A. Kamyshny, Materials, 3, 4626-4638 (2010).
6. C. Lee, R. Kim, J. Koo, Nanotechnology, 26, 455601 (2015).
7. S. Kim, E. Stach, E. Handwerker, Applied Physics Letters, 96, 14, 144101 (2010).
8. K. Wang, J. Wen, J. Feng, Materials Characterization, 209, 113762 (2024).
9. J. Chen, X. Zhu, N. Yang, Coatings, 15, 2, 169 (2025).

ẢNH HƯỞNG CỦA HÀM LƯỢNG Ni ĐẾN TÍNH CHẤT HẤP THỤ VÀ GIẢI PHÓNG HYDRO CỦA VẬT LIỆU Mg-Ni

Phạm Thị Trang[1,2,3,*], Trần Bảo Trung[1,2], Đoàn Đình Phương[1], Đinh Chí Linh[1], Nguyễn Văn Toàn[1], Lại Văn Duy[1], Phùng Thị Hồng Vân[2,3], Đỗ Thu Hà[3], Lâm Khánh Ngọc[4], Đoàn Anh Tuấn[4], Đặng Quốc Khánh[4]

[1]Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, Số 18 Hoàng Quốc Việt, Nghĩa Đô, Hà Nội
[2]Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, Số 18 Hoàng Quốc Việt, Nghĩa Đô, Hà Nội
[3]Trường Đại học Tài nguyên và Môi trường Hà Nội, Số 41A đường Phú Diễn, Phú Diễn, Hà Nội
[4]Trường Vật liệu, Đại học Bách khoa Hà Nội, Số 01 Đại Cồ Việt, Nghĩa Đô, Hà Nội

*Email: pttrang@hunre.edu.vn

Tóm tắt:

Kim loại nguyên chất Mg có dung lượng lưu trữ hydro cao (7,6 wt.%), nhưng quá trình hấp thụ và giải phóng hydro cần thực hiện ở nhiệt độ cao trên 300 °C hay áp suất lớn (> 3 bar) đối với quá trình hấp thụ, điều này đã hạn chế ứng dụng của Mg trong ứng dụng thực tiễn. Vì vậy, việc hợp kim hóa với các kim loại chuyển tiếp khác hay sử dụng xúc tác đang được nghiên cứu để thúc đẩy quá trình hấp thụ hay giải phóng hydro. Ni kim loại cho thấy tiềm năng của nó cho mục đích này, đặc biệt khi hình thành pha liên kim loại Mg_2Ni. Trong nghiên cứu này, vật liệu Mg-Ni được tổng hợp bằng phương pháp luyện kim bột với hàm lượng Ni khác nhau. Các mẫu được khảo sát bằng nhiễu xạ tia X (XRD), hiển vi điện tử quét (SEM) và phân tích hấp thụ/giải phóng hydro bằng thiết bị Sieverts XEMIS-001, sau đó đánh giá ảnh hưởng của hàm lượng Ni đến khả năng hấp thụ và giải phóng hydro của vật liệu. Kết quả cho thấy hàm lượng của Ni có ảnh hưởng quan trọng đến khả năng hấp thụ và giải phóng hydro của kim loại Mg do có sự hình thành của pha liên kim Mg_2Ni. Việc hợp kim hóa Ni làm giảm dung lượng tích trữ hydro nhưng lại giúp giảm đáng kể nhiệt độ và áp suất trong quá trình hấp thụ hydro, đồng thời làm giảm nhiệt độ giải phóng hydro so với Mg tinh khiết. Điều này cho thấy vai trò tích cực của Ni trong việc cải thiện các tính chất lưu trữ hydro của Mg.

Từ khóa: Magie, niken, lưu trữ hydro, hợp kim hóa, động học hấp thụ/giải phóng.

GIỚI THIỆU

Năng lượng hydro đang được xem là một trong những giải pháp tiềm năng nhằm thay thế nhiên liệu hóa thạch và giảm phát thải khí nhà kính trong bối cảnh khủng hoảng năng lượng toàn cầu [1]. Tuy nhiên, việc lưu trữ hydro một cách an toàn, hiệu quả vẫn là thách thức lớn. Trong số các phương pháp lưu trữ, lưu trữ thể rắn dựa trên các hydrua kim loại được xem là hướng nghiên cứu tiềm năng nhờ ưu điểm an toàn và dung lượng lưu trữ lớn [2]. Trong đó, Mg và các hợp kim Mg được đẩy mạnh nghiên cứu do Mg có khả năng hấp thụ 7,6 % khối lượng hydro và quá trình thuận nghịch (hấp thụ/giải phóng) xảy ra tốt so với các hydrua kim loại khác. Hơn nữa, Mg là nguồn nguyên liệu nhẹ tương đối dồi dào, giá thành thấp, phù hợp cho khả năng ứng dụng thực tế [2, 3]. Tuy nhiên, quá trình động học xảy ra chậm và điều kiện hấp thụ ở nhiệt độ cao trên 300 ^oC với áp suất để quá trình hấp thụ hydro diễn ra phải lớn hơn 3 bar và nhiệt độ giải phóng hydro xấp xỉ 400 ^oC, đang là các hạn chế để đưa Mg vào ứng dụng trong thực tiễn [1, 2, 4, 5]. Các nghiên cứu nhằm thúc đẩy quá trình nhiệt động học và động học hấp thụ và giải phóng hydro của Mg đang được diễn ra ở nhiều phòng thí nghiệm trên thế giới. Một trong những hướng khắc phục là hợp kim hóa Mg với các kim loại chuyển tiếp hoặc bổ sung chất xúc tác nhằm giảm năng lượng hoạt hóa và cải thiện động học [6, 7]. Trong các kim loại chuyển tiếp được nghiên cứu, niken (Ni) cho thấy hiệu quả rõ rệt nhờ có khả năng thúc đẩy quá trình phân ly phân tử H_2 và khuếch tán nguyên tử H vào mạng tinh thể Mg. Ngoài ra, sự hình thành pha liên kim loại Mg_2Ni có thể làm giảm nhiệt độ hấp thụ và giải phóng hydro cũng như cải thiện động học và nhiệt động học của các quá trình trên so với Mg tinh khiết. Tuy nhiên, hàm lượng Ni lại ảnh hưởng mạnh đến dung lượng lưu trữ hydro, do hợp chất liên kim Mg_2Ni có dung lượng lưu trữ hydro thấp hơn so với kim loại Mg (lớn nhất 3,6 % Mg_2NiH_4). Vì vậy, việc khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng Ni đến khả năng hấp thụ/giải phóng hydro của Mg-Ni là cần thiết để tìm ra tỷ lệ tối ưu giữa dung lượng và động học.

Trong nghiên cứu này, các hợp kim Mg-Ni với hàm lượng Ni khác nhau được tổng hợp bằng phương pháp luyện kim bột, sau đó được khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng Ni đến cấu trúc, khả năng hấp thụ và giải phóng hydro.

THỰC NGHIỆM

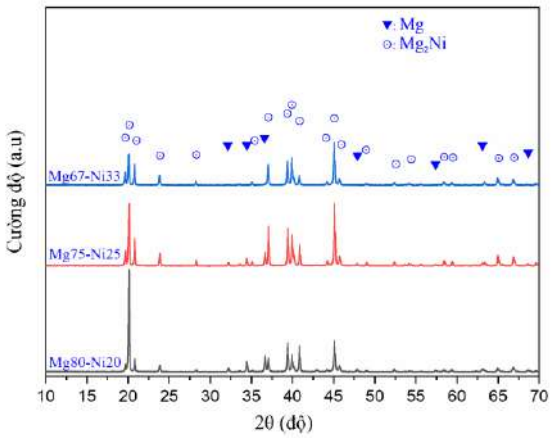
Nguyên liệu sử dụng gồm bột Mg (độ sạch ≥ 99,5 %, kích thước hạt trung bình ~50 µm) và bột Ni (độ sạch ≥ 99,5 %, kích thước hạt trung bình ~10 µm), cung cấp bởi hãng Sigma-Aldrich. Bột Mg và bột Ni với các tỷ lệ Mg/Ni tương ứng là 4:1(Mg80Ni20); 3:1 (Mg75Ni25); 2:1 (Mg66Ni33) được trộn đồng đều trong môi trường argon để tránh oxy hóa. Hỗn hợp bột sau đó được ép thành viên hình trụ có kích đường kính 20 mm, chiều cao 20 mm trong môi trường khí Ar (độ sạch ≥ 99,99 %) để ngăn không tiếp xúc với các nguồn chứa oxy. Các mẫu sau khi ép được xử lý nhiệt trong lò điện cảm ứng ở 1073 K (800 ^{o}C) với tốc độ gia nhiệt 10^{o}C/phút trong môi trường khí Ar nhằm hình thành pha Mg_2Ni trong vật liệu. Sau khi làm nguội chậm trong lò, các mẫu thu được tiếp tục được nghiền bi năng lượng cao trong 20 phút trong môi trường khí Ar để tạo bột vật liệu cho quá trình nghiên cứu tiếp theo.

Thành phần pha của mẫu được được phân tích bằng nhiễu xạ tia X (XRD, D8 Advance, Bruker, Đức) sử dụng bức xạ Cu-Kα_1 (λ = 0,15406 nm), trong khi cấu trúc vi mô của hợp kim được quan sát bằng hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FESEM, Hitachi S4800).

Khả năng lưu trữ hydro của vật liệu được khảo sát bằng thiết bị phân tích hấp phụ theo khối lượng chính xác cao (XEMIS-001, Hiden Isochema, UK) sử dụng khí hydro có độ tinh khiết cao (99,9999 %). Vật liệu sau khi tổng hợp sẽ được đánh giá khả năng hấp thụ ở nhiệt độ 573 K (300 ^{o}C) và áp suất 2 MPa (20 bar), và giải phóng hydro trong môi trường áp suất thấp ở cùng nhiệt độ 573 K.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) của các mẫu sau khi chế tạo với tỷ lệ nguyên tử Mg:Ni khác nhau (4:1, 3:1 và 2:1) như thấy trên Hình 1. Kết quả phân tích cho thấy với điều kiện chế tạo như trên Ni đã phản ứng với Mg để hình thành pha Mg_2Ni. Với hàm lượng Ni thấp trong tỷ lệ Mg:Ni tương ứng 4:1, từ giản đồ nhiễu xạ tia X cho thấy trong mẫu vật liệu quan sát rõ ràng thấy hai pha Mg và Mg_2Ni, do với tỷ lệ này thì Mg còn dư trong mẫu. Tiếp tục tăng hàm lượng Ni ở tỷ lệ Mg:Ni tương ứng 3:1, cho thấy cường độ các đỉnh nhiễu xạ của pha Mg_2Ni tăng lên rõ rệt trong khi các đỉnh nhiễu xạ của Mg có xu hướng giảm xuống. Ở hàm lượng Ni cao nhất tương ứng với tỷ lệ Mg và Ni là 2:1, kết quả phân tích giản độ nhiễu xạ tia X chỉ ra sự xuất hiện hầu như chỉ còn pha Mg_2Ni, các đỉnh nhiễu xạ của Mg xuất hiện với cường độ rất thấp. Điều này cho thấy Ni và Mg đã gần như hoàn toàn phản ứng với nhau theo tỷ lệ 2:1 để hình thành Mg_2Ni.

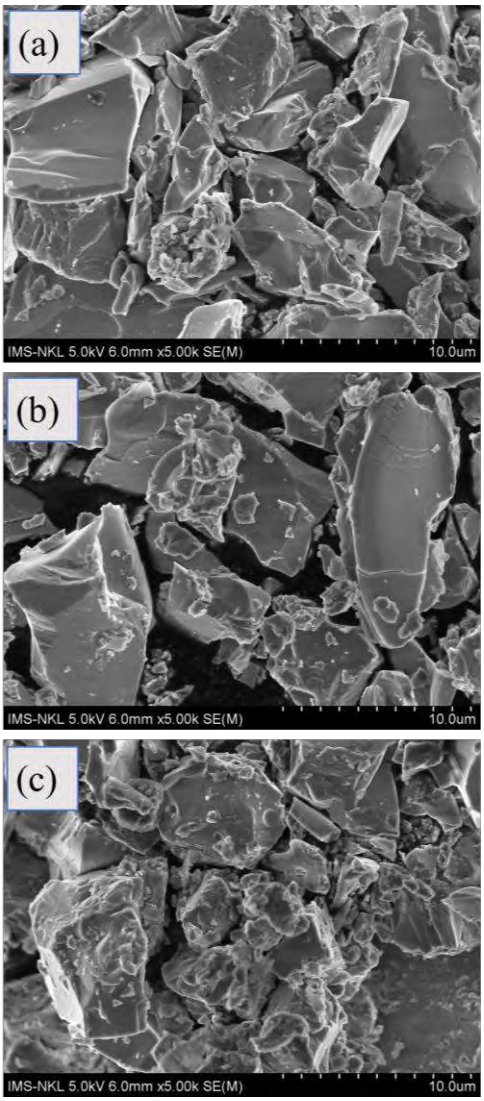


Hình 1. Giản đồ nhiễu xạ tia X các mẫu Mg-Ni sau khi chế tạo với hàm lượng Ni khác nhau

Các mẫu dạng khối sau khi chế tạo được nghiền bi năng lượng cao 20 phút ở tốc độ 300 vòng/phút, tỷ lệ bi:bột là 10:1 với thời gian 20 phút để tạo bột vật liệu chuẩn bị cho quá trình hấp thụ và giải phóng hydro. Hình 2 là ảnh SEM các mẫu bột sau khi nghiền. Nói chung sau khi nghiền, bột các vật liệu có kích thước nhỏ hơn 10 µm với hình dạng góc cạnh khác nhau.

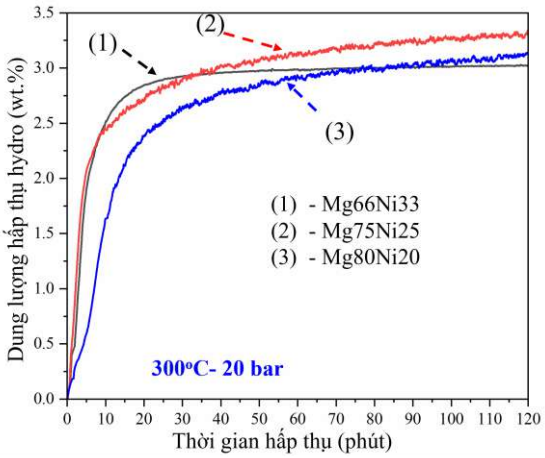
Các mẫu bột sau khi nghiền được tiến hành đo hấp thụ hydro ở nhiệt độ 300 ^{o}C với áp suất 20 bar trên hệ thiết bị XEMIS-001. Đường hấp thụ hydro của các mẫu vật liệu với hàm lượng Ni khác nhau như thấy trong đồ thị Hình 3. Với hàm lượng Ni cao nhất (33 %) tương ứng với tỷ lệ Mg:Ni là 2:1 (mẫu với thành phần pha chủ yếu Mg_2Ni), hydro hấp thụ nhanh chóng để hình thành Mg_2NiH_4 và đạt đến gần giá trị bão hòa ngay 30 phút hấp thụ và dung lượng hấp thụ hydro đạt xấp xỉ 3 wt.% sau 120 phút. Khi hàm lượng Ni giảm xuống 25 %, tương ứng tỷ lệ Mg:Ni là 3:1, mẫu hấp thụ hydro cũng nhanh chóng nhưng chậm hơn so với hàm lượng Ni 33 %. Nhưng sau 120 phút dung

lượng hấp thụ hydro đạt được cao nhất xấp xỉ 3,3 wt.%. Đối với mẫu có hàm lượng Ni thấp nhất, 20 %, sau 120 phút dung lượng hấp thụ lại có xu hướng giảm xuống còn khoảng 3,1 % mặc dù trong mẫu này hàm lượng Mg dư cao nhất. Điều này có thể giải thích dựa trên sự hình thành của Mg_2Ni trong mẫu với tỷ lệ Ni khác nhau. Trong mẫu với tỷ lệ Mg:Ni là 2:1, Mg_2Ni hình thành gần như hoàn toàn, dung lượng hấp thụ lớn nhất theo lý thuyết khoảng 3,6 % với quá trình hấp thụ xảy ra nhanh chóng.

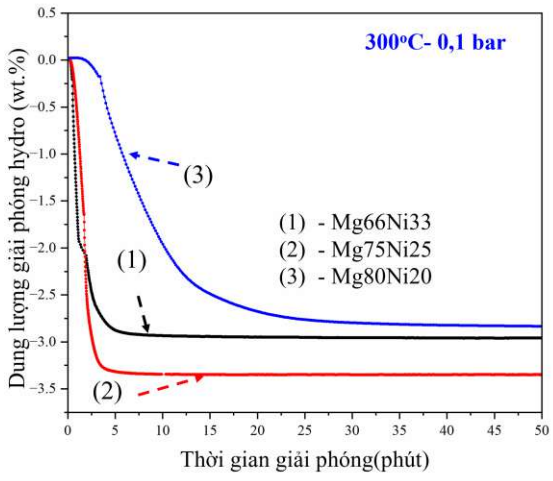


Hình 2. Ảnh SEM mẫu bột nghiền hành tinh năng lượng cao sau khi xử lý nhiệt

Khi giảm hàm lượng Ni trong mẫu xuống còn 25 %, mẫu chứa cả Mg và Mg_2Ni, trong sự xuất hiện của Mg_2Ni lúc này ngoài khả năng hấp thụ hydro, nó cũng đóng vai trò như chất xúc tác cho quá trình hấp thụ hydro của Mg kim loại, do vậy dung lượng hấp thụ của vật liệu tăng lên. Tuy nhiên, Khi hàm lượng Ni giảm xuống còn 20 %, lượng Mg dư nhiều hơn, Mg_2Ni cũng xuất hiện nhưng với lượng ít hơn, có thể chưa làm giảm nhiều nhiệt độ cho quá trình hấp thụ hydro của Mg kim loại, do đó tại nhiệt độ và áp suất hấp thụ trên, dung lượng hấp thụ hydro giảm xuống so với mẫu có hàm lượng Ni 25 %. Nhưng cũng quan sát thấy xu hướng hấp thụ của mẫu vẫn tăng lên và chưa đạt giá trị cao nhất.



Hình 3. Đường hấp thụ hydro của các mẫu với hàm lượng Ni khác nhau ở nhiệt độ 300 °C, áp suất 20 bar theo thời gian



Hình 4. Đường giải phóng hydro của các mẫu với hàm lượng Ni khác nhau ở nhiệt độ 300 °C, áp suất 0,1 bar theo thời gian

Vai trò của Mg_2Ni cũng thể hiện trong quá trình giải phóng hydro của các vật liệu trong quá trình giải hấp thực hiện ở 300 °C và áp suất 0,1 bar, như thấy trên hình 4. Với mẫu có tỷ lệ Mg:Ni là 2:1 (33 % Ni), hydro được giải phóng nhanh chóng, khi giảm hàm lượng Ni xuống 25 %, tương ứng tỷ

lệ 3:1, hydro cũng nhanh chóng giải phóng gần như hoàn toàn sau khoảng 10 phút đầu tiên. Tuy nhiên với mẫu chứa 20 %Ni, do Mg dư tăng lên, Mg_2Ni giảm xuống, quá trình giải phóng hydro diễn ra chậm hơn, thời gian giải phóng hydro kéo dài đến 30 phút.

KẾT LUẬN

Từ các kết quả nghiên cứu cho thấy việc hình thành Mg_2Ni đã cải thiện quá trình hấp thụ và giải phóng hydro của vật liệu Mg-Ni. Tuy nhiên việc hình thành hầu hết Mg_2Ni (hàm lượng Ni cao, 33 %) làm giảm dung lượng hấp thụ hydro, nhưng nếu đưa Ni với hàm lượng thấp (20 %), lượng Mg_2Ni hình thành sẽ giảm xuống sẽ không thúc đẩy mạnh được quá trình hấp thụ và giải phóng hydro. Trong nghiên cứu này hàm lượng Ni khoảng 25 % đã tạo được cấu trúc Mg/Mg_2Ni với dung lượng hấp thụ cao nhất 3,3 % ở 300 ^oC với áp suất hydro nén vào là 20 bar và cũng giải phóng hydro nhanh chóng ở nhiệt độ này khi tiến hành giải phóng hydro ở áp suất 0,1 bar. Các kết quả nghiên cứu này sẽ là cơ sở để tiến hành các nghiên cứu sâu hơn về vật liệu Mg-Ni với mục đích lưu trữ và sử dụng hydro trạng thái rắn.

Lời cảm ơn: Nghiên cứu được tài trợ bởi Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam trong đề tài Mã số: TĐHYD0.03/22-24.

Tài liệu tham khảo

1. L. Schlapbach and A. Züttel. *Nature*, 414 (6861) 353-358 (2001).
2. A. Züttel. *Materials Today*, 6(9), 24-33 (2003).
3. N. Klopčič, I. Grimmer, F. Winkler, M. Sartory, and A. Trattner. *J. Energy Storage*, 72, Art. 108456 (2023).
4. J. Bellosta von Colbe et al.. *Int. J. Hydrogen Energy*, 44(15), 7780-7808 (2019).
5. Y. Shang, C. Pistidda, M. Dornheim, et al.. *J. Magnesium Alloys*, 9(6), 1837-1860 (2021).
6. G. Barkhordarian, T. Klassen, and R. Bormann. *J. Phys. Chem. B*, 110(22), 11020-11024 (2006).
7. R.A. Varin, T. Czujko, and Z.S. Wronski. Berlin, Germany: Springer, (2009).

SỰ THAY ĐỔI TỔ CHỨC VÀ TÍNH CHẤT CƠ HỌC CỦA HỢP KIM ENTROPY CAO $FeCoNiAl_{0,25}Mn_{0,75}$ THEO CHẾ ĐỘ Ủ

Lê Minh Đức[1,2], Nguyễn Văn Dương[2], Nguyễn Thanh Hùng[2], Tạ Đình Xuân[2], Nguyễn Đình Quý[2], Triệu Khương[3], Trần Văn Chiến[4], Nguyễn Thành Đạt[5], Nguyễn Hồng Hải[1], Phạm Mai Khánh[1,*]

[1]Khoa Kỹ thuật Vật liệu, Trường Vật liệu, Đại học Bách khoa Hà Nội, Số 1 Đại Cồ Việt, Bạch Mai, Hà Nội
[2]Khoa Cơ khí, Học viện Kỹ thuật Quân sự, Số 236 Hoàng Quốc Việt, Nghĩa Đô, Hà Nội
[3]Viện Hóa học và Vật liệu, Viện Khoa học và Công nghệ quân sự, Số 17 Hoàng Sâm, Nghĩa Đô, Hà Nội
[4]Viện Kỹ thuật Cơ giới quân sự, Tổng cục Hậu cần - Kỹ thuật, Số 42 Đông Quan, Nghĩa Đô, Hà Nội
[5]Chungnam National University, Daejeon, Republic of Korea

*Email: khanh.phammai@hust.edu.vn

Tóm tắt:

Trong bài báo này, ảnh hưởng của chế độ ủ đến sự hình thành tổ chức và tính chất cơ học của hợp kim entropy cao $FeCoNiAl_{0,25}Mn_{0,75}$ đã được nghiên cứu. Tổ chức của hợp kim sau đúc có hình thái nhánh cây đặc trưng giàu FeCoNi cùng cấu trúc FCC. Quá trình tiết pha hình kim giàu AlNi cấu trúc BCC bắt đầu xảy ra khi ủ tại 700°C trong 8 giờ, sau 4 giờ ủ tại 800 °C, chiều dài trung bình chỉ khoảng 2-3 µm. Tỷ phần pha này tăng dần theo thời gian ủ trong cả hai trường hợp và đạt giá trị cực đại ở chế độ 800 °C/16 giờ. Điều này góp phần đáng kể trong việc hóa bền vật liệu, tạo ra giá trị độ cứng, giới hạn chảy và giới hạn bền kéo cực đại tương ứng đạt 194,2 HV3, 331,4 MPa và 721,9 MPa, trong khi độ giãn dài tương đối vẫn duy trì 39,42 %. Các giá trị này ở trạng thái đúc là 136,82 HV3, 227,3 MPa, 472,7 MPa và 51,2 %. Khi nhiệt độ ủ tăng lên 1000 ºC và kéo dài thời gian giữ nhiệt, tổ chức trở nên thô hơn, các pha tiết ra dần biến mất, đồng thời xuất hiện các vị trí giống như vết nứt, làm cho tính chất cơ học giảm mạnh. Các kết quả nghiên cứu cho thấy quá trình xử lý nhiệt góp phần đáng kể trong việc thay đổi tổ chức tế vi và tính chất cơ học của hợp kim HEA $FeCoNiAl_{0,25}Mn_{0,75}$, cung cấp hiểu biết có giá trị cho việc thiết kế và phát triển vật liệu kết cấu độ bền cao.

Từ khóa: Hợp kim entropy cao, $FeCoNiAl_{0,25}Mn_{0,75}$ HEA, tổ chức tế vi, tính chất, chế độ ủ.

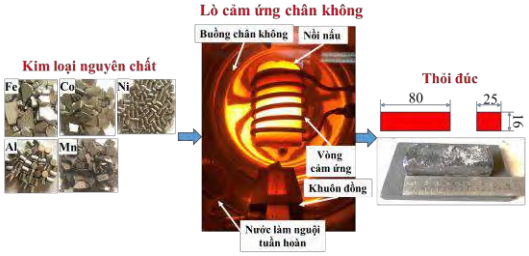
GIỚI THIỆU

Hợp kim entropy cao (HEA) nổi lên như một loại vật liệu tiên tiến có tiềm năng ứng dụng cao trong lĩnh vực khoa học vật liệu, được đặc trưng bởi các đặc tính cơ học và vật lý đáng chú ý ở các khoảng nhiệt độ khác nhau [1-3]. Thông thường, HEA được tạo thành từ các kim loại chuyển tiếp như Co, Cr, Fe, Ni và Mn, kết hợp với việc bổ sung các nguyên tố Al, Cu, Mn, V, Ti và Mo để cải thiện tính chất [1-3]. Trong những năm gần đây việc bổ sung Al, Mn vào hệ hợp kim trên cơ sở FeCoNi được đặc biệt chú ý nhằm cải thiết các tính chất đặc biệt như tính chất từ [4-8], tính chất điện [4], tính chịu mài mòn và ăn mòn [9]. Hariharan et al. [7], Zuo et al. [10], Li et al. [8], Feng et al. [6], hợp kim hóa thêm Mn để thu được hệ hợp kim $FeCoNiAl_xMn$ và $FeCoNi(AlMn)_x$ cho thấy sự phụ thuộc của tính chất vào sự thay đổi pha. Sự chuyển pha từ cấu trúc FCC sang B_2 được ghi nhận khi tăng hàm lượng Al làm hợp kim trở nên giòn hơn. Điều này có thể được khắc phục bằng cách giảm hàm lượng AlMn để duy trì cấu trúc FCC trong tổ chức, bổ sung các nguyên tố hợp kim và áp dụng quy trình xử lý nhiệt để làm tăng cơ tính của hệ nhưng vẫn duy trì tốt các tính chất khác. Nghiên cứu trước đây của chúng tôi trên hợp kim $FeCoNiAl_{0,25}Mn_{0,75}$ sau khi ủ tại 700 °C, 800 °C và 1000 °C trong 24 giờ [11], đã xác định được sự tiết pha trong nền FCC. Tuy nhiên, thời điểm tiết pha và ảnh hưởng của nó đến các tính chất cơ học vẫn chưa rõ ràng. Chính vì vậy, nghiên cứu này nhằm mục đích làm sáng tỏ ảnh hưởng của thời gian ủ (4, 8 và 16 giờ) ở nhiệt độ 700 °C, 800 °C và 1000°C lên tổ chức tế vi và hành vi cơ học của hợp kim $FeCoNiAl_{0,25}Mn_{0,75}$. Những kết quả đạt được sẽ cung cấp những hiểu biết có giá trị về việc tối ưu hóa tính chất cơ học, mở ra tiềm năng ứng dụng của $FeCoNiAl_{0,25}Mn_{0,75}$ HEA cho vật liệu kết cấu tiên tiến.

THỰC NGHIỆM

Hợp kim $FeCoNiAl_{0,25}Mn_{0,75}$ được nấu luyện trong lò cảm ứng chân không, sử dụng các kim loại nguyên chất (Fe, Co, Ni, Al và Mn) với độ tinh khiết trên 99,9 %. Được rót vào khuôn đồng tại nhiệt độ 1580 °C. Thỏi đúc thu được có kích thước khoảng 80 mm × 25 mm × 16 mm (Hình 1). Các mẫu thử nghiệm với kích thước 5 mm × 5 mm × 5 mm được cắt từ thỏi đúc bằng phương pháp cắt dây để phân tích tổ chức tế vi và tính chất cơ học ở trạng thái sau đúc và sau khi ủ. Quá trình ủ được

thực hiện ở các nhiệt độ 700 °C, 800 °C và 1000 °C với thời gian giữ nhiệt lần lượt là 4, 8 và 16 giờ. Thành phần hóa học của thỏi đúc được xác định thông qua phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX) trên thiết bị Jeol JSM-IT200 - Bảng 1. Kết quả cho thấy thành phần thực tế của các nguyên tố rất gần với thành phần tính toán.



Hình 1: Quy trình chế tạo thỏi đúc $FeCoNiAl_{0,25}Mn_{0,75}$ HEA

Sử dụng kính hiển vi quang học Axiovert A2M và kính hiển vi điện tử quét (SEM) Jeol JSM-IT200 để nghiên cứu tổ chức. Phân tích XRD được thực hiện trên thiết bị Aeris với bức xạ Cu K_α, tốc độ quét 2,4°/phút từ 10°-100°. Độ cứng Vickers (HV3) được xác định trên thiết bị Wilson Wolpert dưới tải trọng 3 kgf, thời gian duy trì lực 15 giây và mỗi mẫu được đo 5 lần để tính giá trị trung bình. Thử nghiệm kéo được tiến hành trên các mẫu có kích thước vùng làm việc 12 mm × 5 mm × 2 mm (chiều dài × chiều rộng × chiều dày) bằng thiết bị kéo nén vạn năng MTS E45.105, tốc độ biến dạng ban đầu là 10^{-2} s^{-1}.

Bảng 1: Thành phần hợp kim $FeCoNiAl_{0,25}Mn_{0,75}$ sau đúc (% nguyên tử)

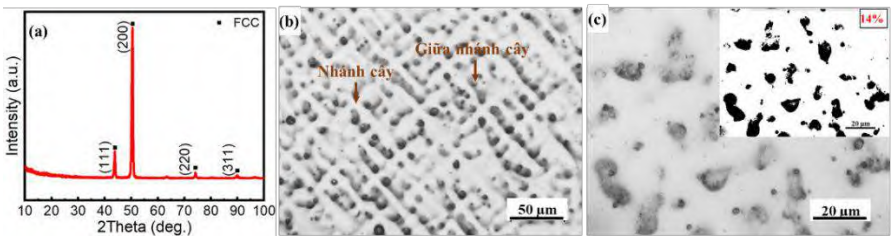
NTHK	Fe	Co	Ni	Al	Mn
Tính toán	25,00	25,00	25,00	6,30	18,80
Thực tế	25,37	25,15	24,33	6,05	19,09

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Ảnh hưởng của chế độ ủ đến tổ chức

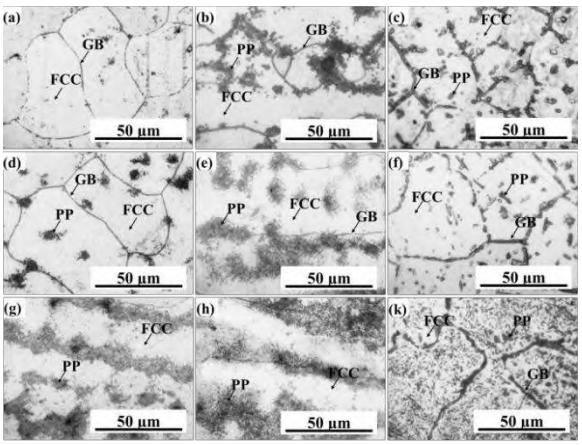
a. Tổ chức sau đúc

Kết quả XRD của hợp kim $FeCoNiAl_{0,25}Mn_{0,75}$ ở trạng thái sau đúc trong Hình 2a cho thấy tổ chức của hợp kim chỉ bao gồm dung dịch rắn đơn pha FCC ứng với vị trí các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng tại 2θ = 44,5°, 51,0°, 74,5° và 90,5° [7, 8, 12, 13]. Pha này có thông số mạng a ~ 3,610 Å gần với pha giàu FeCoNiAl [14, 15]. Tổ chức tế vi thể hiện cấu trúc nhánh cây đặc trưng bao gồm các nhánh cây thô to, xen kẽ bởi vùng giữa nhánh cây với tỷ phần khoảng 14 % được xác định bằng phần mềm ImageJ (Hình 2b và c).



Hình 2: (a) Kết quả XRD và (b-c) tổ chức của hợp kim sau đúc

b. Tổ chức sau ủ tại các nhiệt độ khác nhau



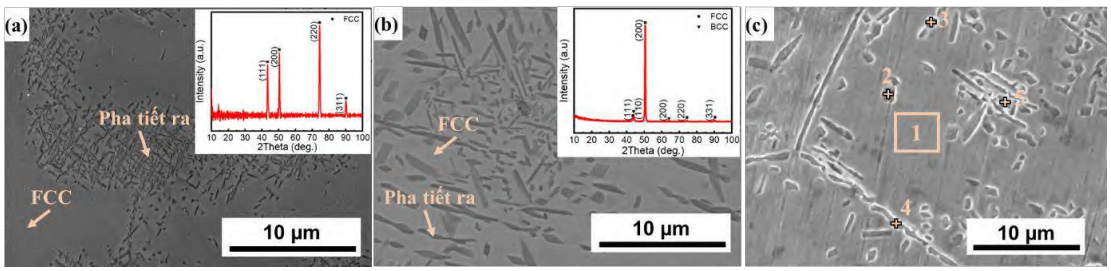
Hình 3: Tổ chức mẫu ủ tại 700 °C, 800 °C và 1000 °C trong (a-c) 4 giờ, (d-f) 8 giờ và (g-i) 16 gi

Hình 3 thể hiện ảnh tổ chức tế vi của mẫu hợp kim $FeCoNiAl_{0,25}Mn_{0,75}$ sau ủ tại 700 °C, 800 °C và 1000 °C trong 4, 8 và 16 giờ. Cấu trúc nhánh cây dần biến mất khi ủ tại 700 °C trong 4 giờ, pha FCC trở nên đồng nhất và được phân cách riêng biệt bằng biên giới hạt (vùng GB), kích thước hạt trung bình khoảng 70 µm (Hình 3a). Quá trình tiết pha nhỏ mịn dạng hạt (vùng PP) gần biên giới hạt bắt đầu diễn ra khi tăng nhiệt độ ủ lên 800 °C (Hình 3b). Kích thước pha này tăng lên, số lượng giảm đi khi tiến hành ủ tại 1000 °C (Hình 3c). Khi tăng thời gian ủ lên 8 giờ, hình thái của pha nền duy trì như khi ủ trong 4 giờ tại 700 °C và 1000 °C (Hình 3d, f), chỉ khác các cụm pha tiết ra bắt đầu xuất hiện trong nền sau ủ 700 °C (Hình 3d). Trong khi đó, tỷ phần pha tiếtra tăng lên đáng kể khi tiết hành ủ tại 800 °C (Hình 3e). Pha tiết ra đã chiếm tỷ phần rất nhiều và phân bố khá đều trong nền khi tiến hành ủ tại 700 °C (Hình 3g) và 800 °C (Hình 3h) trong 16 giờ. Khi tiết hành ủ tại 1000 °C xuất hiện các đường kích thước lớn giống như vết nứt phân chia nền (Hình 3i).

Có thể thấy, khi tăng thời gian và nhiệt độ ủ đến 800 °C sẽ thúc đẩy quá trình tiết pha và tỷ phần pha này tăng lên trong nền FCC. Hình 4a và b thể hiện hình ảnh SEM của mẫu ủ tại 700 °C và 800°C trong 16 giờ. Pha tiết ra hình kim nhỏ mịn dạng lưới bao quanh nền FCC, chiều dài trung bình chỉ khoảng 1-2 µm khi tiến hành ủ tại 700 °C (Hình 4a). Kích thước này tăng lên khoảng 5-7 µm, hình thái pha tiết ra chuyển thành dạng lá phân bố đồng đều trong toàn bộ nền trong trường hợp ủ tại 800 °C (Hình 4b). Kết quả XRD cho thấy các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng tương ứng với pha FCC vẫn còn duy trì ở tất cả các chế độ, tuy nhiên cường độ lớn nhất đạt được sau khi ủ tại 700 °C (hình nhỏ trong Hình 4a). Trong khi đó, cường độ pha này giảm đi, đồng thời xuất hiện thêm đỉnh nhiễu xạ tại 2θ = 45° và 64,5° ứng với pha BCC khi ủ tại 800 °C, pha này có thông số mạng a ~ 2,870 Å gần với pha giàu NiAl [7, 8, 14]. Kết quả phân tích EDX của mẫu sau ủ tại 800 °C/16 giờ tại các vị trí như trong Hình 4c được tổng hợp trong Bảng 2 cho thấy, pha tiết pha giàu Al (16,17 at.%/ 5,49 at.%) và Ni (33,68 at.%/ 27,79 at.%), nghèo Fe (12,46 at.%/ 23,71 at.%) so với nền FCC. Kết hợp với kết quả XRD, có thể xác định bản chất của pha tiết ra là dung dịch rắn BCC [7, 8, 14].

Bảng 2: Kết quả EDX của mẫu sau ủ 800 °C/16 giờ

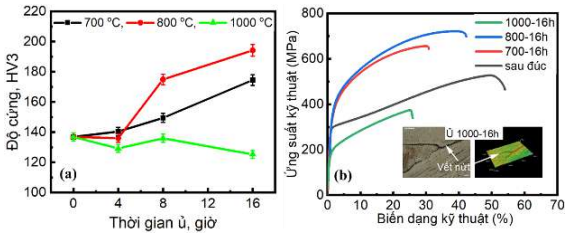
NTHK	Al	Mn	Fe	Co	Ni
FCC	5,49	18,40	23,71	24,61	27,79
Pha tiết ra	16,17	18,18	12,46	19,51	33,68
Vùng	5,14	17,66	25,06	26,29	25,85



Hình 4: Ảnh SEM và kết quả XRD mẫu: (a) 700 °C/16 giờ, (b) 800 °C/16 giờ; (c) Vị trí EDS mẫu 800 °C/16 giờ

3.2. Ảnh hưởng của chế độ ủ đến tính chất

Độ cứng tăng dần theo thời gian ủ tại 700 và 800°C và đạt giá trị cực đại khoảng 194 HV3 khi ủ ở 800°C trong 16 giờ (hình 5a). Điều này là do hình thái nhánh cây dần biến mất, đồng thời tỷ phần pha BCC tăng lên. Tại 1000°C, độ cứng thậm chí còn giảm theo thời gian ủ và đạt giá trị thấp nhất khoảng 125 HV3 do sự hình thành các pha hình kim không liền mạng và sự xuất hiện của các vết nứt trong tổ chức, làm hạn chế khả năng cải thiện độ cứng.



Hình 5: (a) Độ cứng HV3 và (b) đường cong ứng suất-biến dạng của các mẫu.

Đường cong ứng suất - biến dạng sau thử kéo như thể hiện trong Hình 5b hoàn toàn phù hợp với kết quả tổ chức và độ cứng như trên. Ở trạng thái sau đúc, hợp kim đạt giới hạn bền kéo chỉ khoảng 473 MPa trong khi duy trì độ giãn dài ấn tượng khoảng 51 %, điều này phản ánh tổ chức tế vi ban đầu có tính dẻo tốt nhờ sự hiện diện của pha FCC chiếm ưu thế. Kết quả này khá tương đồng với các nghiên cứu trước đây của Li et al. [4] và Lu et al. [16]. Khi ủ tại 700 °C trong 16 giờ, giới hạn bền kéo tăng lên đáng kể và đạt giá trị ~ 657 MPa (tăng ~ 26 % so với sau đúc). Tuy nhiên giá trị này thấp hơn so với trường hợp ủ trong 24 giờ (đạt 762 MPa) [11]. Độ giãn dài tương đối cũng giảm khá nhanh từ 51 % xuống còn 30 %, điều này được quyết định trực tiếp bởi tỷ phần pha BCC tiết ra trong tổ chức. Ở điều kiện ủ 800 °C trong 16 giờ, giới hạn bền kéo đạt ~722 MPa, đồng thời duy trì độ giãn dài tốt (khoảng 39 %), thể hiện sự cân bằng tối ưu giữa pha FCC mềm và pha BCC cứng. Ngược lại, khi ủ tại 1000 °C trong 16 giờ, độ bền kéo giảm xuống chỉ còn 374 MPa, với độ giãn dài tương đối khoảng 25 % do sự xuất hiện của các vết nứt trong tổ chức. Hiện tượng có thể liên quan đến sự phân hủy pha hoặc hình thành cấu trúc giòn tại nhiệt độ cao, làm giảm khả năng chịu tải và độ dẻo của hợp kim.

KẾT LUẬN

Nghiên cứu này đã khảo sát một cách có hệ thống ảnh hưởng của chế độ ủ (nhiệt độ và thời gian) đến tổ chức tế vi và tính chất cơ học của hợp kim $FeCoNiAl_{0,25}Mn_{0,75}$. Kết quả cho thấy, tổ chức thay đổi đáng kể theo chế độ ủ. Hợp kim sau đúc thể hiện tổ chức dạng nhánh cây điển hình giàu FeCoNi với cấu trúc đơn pha FCC. Sự tiết pha BCC hình kim mịn (chiều dài khoảng 2-3 µm) bắt đầu xuất hiện trong nền khi tiến hành ủ tại 700 ºC trong 8 giờ, diễn ra sớm hơn khi tăng nhiệt ủ lên trên 800 ºC (4 giờ) và đạt tỷ phần lớn nhất khi tiến hành ủ tại 800 °C trong 16 giờ. Tuy nhiên, pha này dần biến mất khi ủ tại 1000 ºC trong 16 giờ đi kèm với sự xuất hiện của các đường kích thước lớn giống như vết nứt trong nền. Chế độ ủ tối ưu đạt cơ tính tổng hợp cao cho hợp kim entropy cao $FeCoNiAl_{0,25}Mn_{0,75}$ là tiến hành ủ tại 800 °C trong 16 giờ với giá trị độ cứng, giới hạn chảy và giới hạn bền kéo tương ứng đạt ~ 194,2 HV3, 331,4 MPa và 721,9 MPa, trong khi độ giãn dài tương đối vẫn duy trì 39,42 %.

Lời cảm ơn: Công trình này được tài trợ bởi đề tài Quỹ KH&CN của Học viện Kỹ thuật quân sự (Mã số đề tài 2024.QHT.02).

Tài liệu tham khảo

1. J.W. Yeh et al., Adv. Eng. Mater. 6(5), 299-303 (2004).
2. M.R. Chen et al., Metall. Mater. Trans. A 37, 1363-1369 (2006).
3. Y. Wang, B. Li, H. Fu, Adv. Eng. Mater. 11, 641-644 (2009).
4. P. Li et al., Intermetallics 87, 21-26 (2017).
5. P. Li, A. Wang, C.T. Liu, J. Alloys Compd. 694, 55-60 (2017).
6. W. Feng, S. Wang, Mater. Res. Express 5, 056511 (2018).
7. V.S. Hariharan et al., J. Mater. Sci. 55, 1-14 (2020).
8. Z. Li et al., J. Alloys Compd. 845, 156204 (2020).
9. R.P. Modanwal, J. Murugesan, D. Sathiaraj, Tribol. Int. 198, 109903 (2024).
10. T. Zuo et al., Intermetallics 137, 107298 (2021).
11. L. Duc et al., Mater. Sci. Forum 1140, 3-11 (2024).
12. C. Bazioti et al., J. Alloys Compd. 910, 164724 (2022).
13. C. Chen et al., J. Alloys Compd. 890, 161779 (2022).
14. X. Tan et al., Intermetallics 126, 106898 (2020).
15. C. Yang et al., Mater. Res. Lett. 33, 1124-1134 (2020).
16. T. Lu et al., J. Mater. Process. Technol. 289, 116945 (2021).

CẤU TRÚC VÀ TÍNH CHẤT CỦA HỢP KIM NẶNG W-Ni-Fe-Co CHẾ TẠO BẰNG PHƯƠNG PHÁP ÉP NÓNG ĐẲNG TĨNH

Vũ Thăng Long[1,2,3,*], Đoàn Đình Phương[1], Nguyễn Quang Huân[1], Đinh Chí Linh[2], Nguyễn Văn Toàn[2], Lê Mạnh Hùng[3], Trần Văn Nghĩa[4], Trần Bảo Trung[1,2]

[1]Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, Số 18 Hoàng Quốc Việt, Nghĩa Đô, Hà Nội
[2]Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam,
Số 18 Hoàng Quốc Việt, Nghĩa Đô, Hà Nội
[3] Viện Công nghệ, Tổng cục Công nghiệp Quốc phòng, Số 3 đường Cầu Vồng, Đông Ngạc, Hà Nội
[4]Học viện Kỹ thuật Quân sự, Số 236 Hoàng Quốc Việt, Nghĩa Đô, Hà Nội

*Email: vuthanglong87@gmail.com

Tóm tắt

Hợp kim nặng W-Ni-Fe-Co (WHA) có khối lượng riêng lớn (16-19 g/cm^3), độ bền cao và được ứng dụng trong các lõi xuyên động năng, tấm chắn tia bức xạ hay các thiết bị giảm rung chấn,… Các hợp kim này thường được chế tạo bằng phương pháp luyện kim bột và kết khối sử dụng kỹ thuật thiêu kết pha lỏng. Nghiên cứu này trình bày một số kết quả về chế tạo hợp kim nặng W-Ni-Fe-Co dựa trên phương pháp thiêu kết ép nóng đẳng tĩnh (hot isostatic pressing, HIP). Thành phần pha và cấu trúc tế vi, sự phân bố nguyên tố trong hợp kim sau khi thiêu kết HIP được đánh giá dựa trên phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD), hiển vi điện tử quét (SEM), phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX). Cơ tính của hợp kim được đánh giá thông qua phương pháp đo độ cứng vickers (HV) ở nhiệt độ phòng. Kết quả cho thấy hợp kim W-Ni-Fe-Co có cấu trúc gồm 2 pha, các hạt W dạng hình cầu phân tán đồng đều trong pha ma trận γ-(Ni, Fe, Co, W). Hợp kim chế tạo được có độ cứng tế vi trong khoảng 365 HV10 với khối lượng riêng ~17,1 g/cm^3

Từ khóa: Hợp kim nặng, độ cứng Vickers, ép nóng đẳng tĩnh, W-Ni-Fe-Co.

GIỚI THIỆU

Hợp kim nặng vonfram (Wolfram heavy alloy, WHA) trên thực tế là một loại vật liệu composite hai pha bao gồm các hạt vonfram có dạng gần như hình cầu được phân tán trong nền của pha kim loại hoặc hợp kim có độ dẻo cao chứa các nguyên tố có nhiệt độ nóng chảy thấp hơn như niken, sắt, đồng và coban hay hợp kim của chúng [1], [2]. Do vonfram (W) có nhiệt độ nóng chảy cao (3442 ^{o}C) còn pha kim loại liên kết có nhiệt độ nóng chảy thấp (thường khoảng 1500 ^{o}C hoặc thấp hơn) nên phương pháp luyện kim bột thường được sử dụng phổ biến để chế tạo các hợp kim nặng. Price và các đồng nghiệp lần đầu tiên đề xuất sử dụng Ni-Cu làm pha kim loại liên kết cho hợp kim nặng W vào năm 1938 [1]. Trong vài thập kỷ qua các nghiên cứu về hợp kim nặng W đã được mở rộng và đẩy mạnh để làm rõ cơ chế của quá trình kết khối, cấu trúc vi mô hay các tính chất của loại hợp kim này. Quá trình chế tạo hợp kim nặng W thường bao gồm nghiền trộn các hạt bột W, Ni, Cu,… với nhau, và sau khi ép tạo hình, phôi mẫu sẽ được kết khối sử dụng kỹ thuật thiêu kết pha lỏng (Liquid phase sintering, LPS) ở nhiệt độ cao ~ 1500 ^{o}C [1], [3]. Tại nhiệt độ thiêu kết, các kim loại hay hợp kim liên kết sẽ nóng chảy và hòa tan W, hòa tan các liên kết W-W được hình thành trong quá trình thiêu kết trạng thái rắn (trạng thái trước khi hình thành pha lỏng của kim loại hay hợp kim liên kết). Khi các liên kết này bị phá vỡ sự sắp xếp lại các hạt và sự điền đầy các khoảng trống sẽ xảy ra, dẫn đến quá trình kết khối nhanh chóng của chất rắn. Do đó, độ hòa tan W và khả năng giữ hình dạng hạt W là hai mối quan tâm chính trong việc xác định tính chất cơ học của hợp kim nặng W sau khi kết khối. Và việc này liên quan đến thành phần hóa học, cấu trúc pha của pha kim loại cũng như các thông số kỹ thuật của quá trình thiêu kết pha lỏng. Các nghiên cứu cũng cho thấy kích thước hạt W sau khi thiêu kết có đường kính trung bình từ 20-60 μm và để hợp kim có cơ tính cao thì các hạt W sau khi thiêu kết phải có dạng gần với hình cầu phân tán đều trên nền của pha kim loại liên kết. Các hợp kim nặng W được ứng dụng trong các lõi xuyên động năng, tấm chắn tia bức xạ hay các thiết bị giảm rung chấn,… [4-9]. Trong nghiên cứu này trình bày một số kết quả nghiên cứu ban đầu về hợp kim nặng 90,5W-7,2Ni-1,8Fe-0,5Co được chế tạo bằng phương pháp luyện

kim, sử dụng phương pháp ép nóng đẳng tĩnh trong môi trường khí Ar.

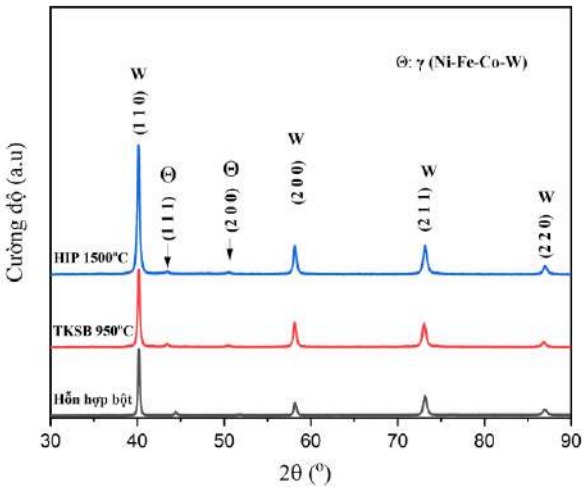
THỰC NGHIỆM

Bột các kim loại vonfram, niken, sắt, cô ban với độ sạch > 99,5 % được sử dụng làm nguyên liệu ban đầu. Bột các kim loai được phối liệu theo thành phần tính toán cho hợp kim 90,5W-7,2Ni-1,8Fe-0,5Co (phần trăm khối lượng, wt.%) được nghiền trộn bằng thiết bị nghiền bi trong 72 giờ sử dụng bi nghiền và cối nghiền bằng thép không gỉ với tỉ lệ bi/bột là 6:1. Hỗn hợp bột sau khi nghiền được hoàn nguyên trong môi trường khí hydro để loại bỏ các oxit kim loại sinh ra trong quá trình nghiền ở nhiệt độ 420 ^{o}C thời gian 2 giờ, sau đó hỗn hợp bột được trộn với chất trợ ép là parafin với thời gian 1 h. Sau khi trộn với parafin, hỗn hợp bột được ép định hình trong khuôn kim loại với lực ép là 1 tấn/cm^2 để thu được các phôi hình trụ kích thước Ø20 mm. Trước khi thiêu kết, các mẫu phôi được thiêu kết sơ bộ trong môi trường khí hydro với thời gian 1 giờ ở nhiệt độ 950 ^{o}C nhằm loại bỏ chất trợ ép paraffin và tạo độ bền sơ bộ cho quá trình ép sau đó. Quá trình thiêu kết ép nóng đẳng tĩnh được thực hiện ở nhiệt độ 1500 ^{o}C với thời gian thiêu kết 2 giờ bao gồm 1 giờ môi trường chân không và 1 giờ trong môi trường khí nén argon ở áp suất 200 atm. Mẫu sau khi nghiền và thiêu kết được kiểm tra thành phần pha và cấu trúc bằng phương pháp chụp nhiễu xạ tia X (XRD) và quan sát trên kính hiển vi điện tử quét (SEM). Khối lượng riêng được kiểm tra bằng phương pháp Archimedes principle và độ cứng của hợp kim được đánh giá bằng phương pháp thử độ cứng Vickers, ở tải trong 10kG HV10.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

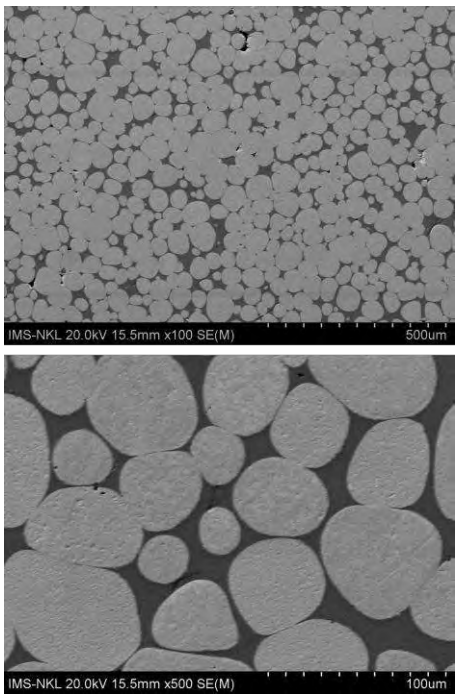
Giản đồ nhiễu xạ tia X, Hình 1 cho thấy thành phần pha của bột hợp kim sau khi nghiền, mẫu sau khi thiêu kết sơ bộ ở 950 ^{o}C và sau khi ép nóng đẳng tĩnh ở 1500 ^{o}C. Kết quả phân tích cho thấy, bột hợp kim sau khi nghiền, mẫu sau khi thiêu kết sơ bộ và sau khi ép nóng đẳng tĩnh đều có 2 pha chính là W kim loại và γ-(Ni-Fe-Co-W). Pha W với các đỉnh nhiễu xạ cường độ nhiễu xạ mạnh xuất hiện ở các góc 2θ tương ứng là 40,2^{o}; 58,2^{o}; 73,1^{o} và 87,95^{o}. Pha γ-(Ni-Fe-Co-W) với các đỉnh nhiễu xạ có cường độ nhiễu xạ yếu hơn xuất hiện ở các góc 2θ tương ứng là 44,4^{o}; 51,8^{o}. Như vậy có thể thấy pha γ-(Ni-Fe-Co-W) đã hình thành ngay sau khi nghiền 72 h. Sau khi thiêu kết, không thấy sự hình thành của các pha lạ khác.

Ảnh SEM ở các độ phóng đại khác nhau trên hình 2 cho thấy cấu trúc hợp kim sau khi thiêu kết HIP. Có thể quan sát rõ rằng sau khi thiêu kết các hạt W có dạng gần với hình cầu phân tán đồng đều trên nền pha kim loại γ-(Ni-Fe-Co-W). Hơn nữa, ở nhiệt độ cao, các hạt W lân cận có xu hướng thâm nhập vào nhau để hình thành các hạt lớn hơn, vị trí cổ liên kết hình thành giữa các hạt W-W cũng được quan sát rõ trong ảnh SEM Hình 2b tại vị trí các mũi tên. Thêm vào đó, có thể thấy cấu trúc hợp kim chứa rất ít lỗ xốp hoặc các lỗ xốp rất nhỏ cho thấy quá trình thiêu kết đã xảy ra gần như hoàn toàn. Giá trị khối lượng riêng của mẫu đo được khoảng 17,1 g/cm^2, giá trị này gần với giá trị tính toán lý thuyết cho hợp kim với thành phần như thiết kế.

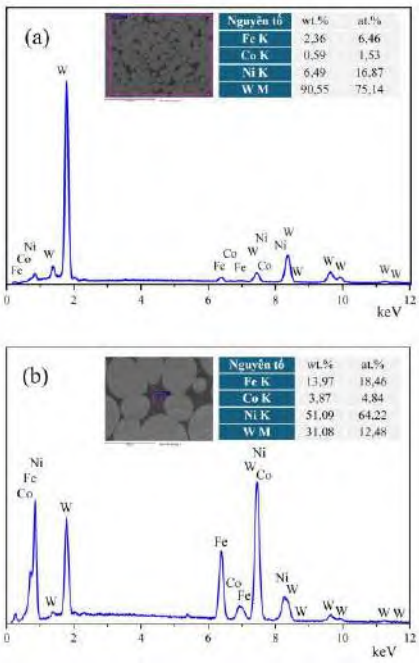


Hình 1. Giản đồ nhiễu xạ mẫu bột hợp kim sau khi nghiền, mẫu sau khi thiêu kết sơ bộ và sau khi ép nóng đẳng tĩnh

Kết quả phân tích thành phần hóa học của hợp kim bằng phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX) được thể hiện trên Hình 3a với hàm lượng các nguyên tố tương ứng được thể hiện trong Bảng 1. Từ Bảng 1 cho thấy thành phần của hợp kim sau khi thiêu kết gần thành phần thiết kế, sự sai lệch nhỏ giữa các thành phần là không tránh được, điều này tùy thuộc vùng tế vi phân tích. Cũng bằng phương pháp phân tích này khi phân tích nền kim loại với phổ phân tích được như thấy trên Hình 3b và hàm lượng các nguyên tố trong pha nền như thấy trong Bảng 1 (phần nền kim loại). Kết quả phân tích cho thấy W đã hòa tan vào trong pha nền tạo nên pha γ-(Ni-Fe-Co-W) với hàm lượng W phân tích được trong nền kim loại khoảng 31,08 wt.%.



Hình 2. Ảnh SEM ở các độ phóng đại khác nhau cấu trúc hợp kim sau thiêu kết ép nóng đẳng tĩnh



Hình 3. Phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX) a) toàn vùng và b) vùng pha kim loại γ-(Ni-Fe-Co-W) hợp kim sau khi thiêu kết

Các nghiên cứu đi trước cũng cho thấy W có thể đã hòa tan vào nền kim loại ngay ở trạng thái rắn thông qua quá trình khuếch tán, nhưng quá trình này xảy ra chậm. Khi pha lỏng của các kim loại hình thành ở nhiệt độ cao, W hòa tan mạnh hơn vào nền kim loại, đồng thời các hạt W cũng được cầu hóa mạnh hơn và liên kết với nhau mạnh hơn.

Kết quả đo độ cứng Vickers trung bình đo được trên 3 mẫu đo là 365±12 HV10. Kết quả đạt được cũng nằm trong phạm vi chung của của các hợp kim nặng W-Ni-Fe sau khi thiêu kết đã được các nghiên cứu đi trước báo cáo [3].

Bảng 1. Thành phần hợp kim và thành phần pha nền phân tích theo phổ hình 3

Thành phần hợp kim (Phổ hình 3a)		
Nguyên tố	wt.%	at.%
Fe K	2,36	6,46
Co K	0,59	1,53
Ni K	6,49	16,87
W M	90,55	75,14
Thành phần pha nền kim loại (Phổ hình 3b)		
Nguyên tố	wt.%	at.%
Fe K	13,97	18,46
Co K	3,87	4,84
Ni K	51,09	64,22
W M	31,08	12,48

KẾT LUẬN

Các kết quả nghiên cứu ban đầu cho thấy đã chế tạo được hợp kim 90,5W-7,2Ni-1,8Fe-0,5Co bằng phương pháp ép nóng đẳng tĩnh ở nhiệt độ 1500 ^{o}C. Hợp kim sau khi thiêu kết có khối lượng riêng ~17,1 g/cm^3 với độ cứng Vickers 365±12 (HV10). Quá trình thiêu kết đã tạo được cấu trúc các hạt W hình cầu phân tán trong pha nền kim loại γ-(Ni-Fe-Co-W). Kết quả phân tích phổ tán xạ tia X cũng cho thấy sự hòa tan của W vào nền kim loại với hàm lượng trên 30 wt.%. Các kết quả nghiên cứu trên sẽ là cơ sở để tiến hành các nghiên cứu sâu hơn như ảnh hưởng của nhiệt độ, thời gian thiêu kết và hàm lượng kim loại nền đến cơ tính của hợp kim W-Ni-Fe-Co.

Lời cảm ơn: Nghiên cứu được tài trợ bởi Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam trong đề tài mã số N^{o}. NVCC04.02/24-25.

Tài liệu tham khảo

[1] Y. Şahin, Journal of Powder Technology. **2014**(1): p. 764306 (2014)

[2] X. Gong, F. Ding et al., Int. J. Refract. Met. Hard Mater. **30**(1): p. 71-77 (2012).

[3] R.M. German, Int. J. Refract. Met. Hard Mater. **108**: p. 105940 (2022).

[4] A. Bose, J.C. Tobia et al., Int. J. Refract. Met. Hard Mater. **73**: p. 22-28 (2018).

[5] X. Gong, F. Ding et al., Int. J. Refract. Met. Hard Mater. **30**(1): p. 71-77 (2012).

[6] J. Das, U.R. Kiran et al., Int. J. Refract. Met. Hard Mater. **27**(3): p. 577-583 (2009).

[7] D.P. Xiang, L. Ding et al., J. Alloys Compd. **562**: p. 19-24 (2013).

[8] H. Jahangiri, S. Sönmez, and M.L. Öveçoğlu, Indian Journal of Materials Science. **2016**(1): p. 7981864 (2016).

[9] C.L. Chen and C.L. Huang Int. J. Refract. Met. Hard Mater. **44**: p. 19-26 (2014).

TÍNH TOÁN ĐỘ TỰ CẢM CỦA CUỘN XOẮN ỐC HÌNH CHỮ NHẬT GẤP/UỐN ỨNG DỤNG CHO TRUYỀN NĂNG LƯỢNG KHÔNG DÂY

Lê Thị Hồng Hiệp[1,*], Phạm Thanh Sơn[2], Bùi Xuân Khuyến[3], Bùi Sơn Tùng[4], Trần Văn Huỳnh[5], Vũ Đình Lãm[4]

[1]Khoa Cơ sở ngành Phòng cháy chữa cháy, Trường Đại học Phòng cháy chữa cháy, Số 243 Khuất Duy Tiến, Đại Mỗ, Hà Nội
[2]Trường Điện - Điện tử, Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội, Số 298 đường Cầu Diễn, Tây Tựu, Hà Nội
[3]Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, Số 18 Hoàng Quốc Việt, Nghĩa Đô, Hà Nội
[4]Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, Số 18 Hoàng Quốc Việt, Nghĩa Đô, Hà Nội
[5]Khoa Khoa học cơ bản và Ngoại ngữ, Trường Đại học Phòng cháy chữa cháy, Số 243 Khuất Duy Tiến, Đại Mỗ, Hà Nội

*Email: honghiep191@gmail.com

Tóm tắt:

Công nghệ truyền năng lượng không dây (Wireless Power Tranfer - WPT) đã và đang trở thành giải pháp lý tưởng để cung cấp năng lượng cho các thiết bị điện tử di động, thiết bị y tế cấy ghép, xe điện,… Truyền năng lượng không dây trường gần thông qua từ trường hoạt động dựa trên sự ghép cặp giữa cuộn cộng hưởng phát (Tx) và cuộn cộng hưởng thu (Rx) trong vùng trường gần. Vật liệu biến hóa có độ từ thẩm âm (Magnetic Metamaterials - MM) được chứng minh có khả năng tăng cường từ trường tại cuộn cộng hưởng thu trong các hệ thống đó giúp tăng cường hiệu suất của hệ thống. Hiện nay nhiều hệ thống WPT trường gần thông qua từ trường yêu cầu khả năng linh động rất cao để phù hợp với các cấu trúc của thiết bị điện tử có thể gấp, uốn. Trong các trường hợp đó, việc tính toán các thông số của cuộn phát/thu cũng như vật liệu MM khi gấp, uốn là cần thiết. Trong nghiên cứu này, bằng phương pháp tính toán lý thuyết, phương pháp số sử dụng Matlab, chúng tôi tính toán độ tự cảm của cuộn phát/thu cũng như vật liệu MM khi cuộn bị gấp/uốn để tạo tiền đề cơ sở trong việc xác định sự ảnh hưởng của việc gấp/uốn các thành phần của hệ thống WPT tới hệ số phẩm chất của cuộn hay hiệu suất của hệ thống. Các kết quả thu được từ nghiên cứu này sẽ là tiền đề quan trọng cho các nghiên cứu tối ưu cấu trúc vật liệu MM ứng dụng trong hệ thống WPT trường gần thông qua từ trường nhằm phù hợp với các ứng dụng thực tế.

Từ khóa: Vật liệu biến hóa, vật liệu biến hóa có độ từ thẩm âm, truyền năng lượng không dây trường gần thông qua từ trường, độ tự cảm.

GIỚI THIỆU

Trong những năm gần đây, các hệ thống truyền năng lượng không dây (Wireless Power Transfer - WPT) đã và đang được nghiên cứu phát triển mạnh mẽ nhằm đáp ứng yêu cầu ngày càng cao của các ứng dụng đa dạng như thiết bị y tế cấy ghép [1], thiết bị điện tử di động [2], xe điện [3] và các hệ thống cảm biến IoT. Trong các công nghệ WPT, WPT trường gần đang được ứng dụng rộng rãi, bao gồm WPT cảm ứng từ và WPT cộng hưởng từ (Magnetic Resonance Wireless Power Transfer - MR-WPT) [4]. MR-WPT có ưu điểm mở rộng khoảng cách truyền từ vài centimét đến hàng mét, hiện là một trong những giải pháp được lựa chọn để nghiên cứu nhằm tăng hiệu suất, khoảng cách truyền dẫn, cũng như độ an toàn, từ đó tăng phạm vi ứng dụng của hệ thống [2]. Hệ thống MR-WPT còn được gọi là hệ thống WPT bốn cuộn, gồm cuộn nguồn, cuộn cộng hưởng phát (Tx), cuộn cộng hưởng thu (Rx) và cuộn thu. Trong hệ thống này, hai cuộn cộng hưởng có cấu trúc cộng hưởng ở cùng tần số, được sử dụng nhằm tăng cường hiệu suất truyền dẫn. Tuy nhiên, khi khoảng cách truyền dẫn tăng, ghép cặp cộng hưởng từ giữa hai cuộn này bị suy giảm, dẫn đến hiệu suất truyền dẫn giảm và đây là một trong những thách thức kỹ thuật quan trọng cần khắc phục của hệ thống MR-WPT [5].

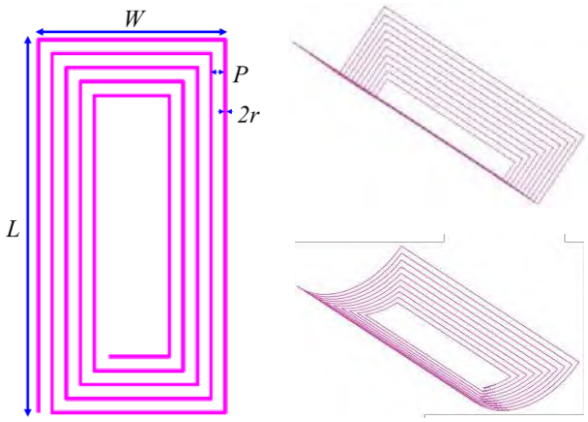
Từ những năm 2011, vật liệu biến hoá nói chung và vật liệu biến hóa có độ từ thẩm âm (Magnetic Metamaterial - MM) nói riêng được chứng minh có khả năng khuếch đại sóng tắt dần (evanescent wave) giữa hai cuộn cộng hưởng trong hệ thống MR-WPT. Kể từ đó, vật liệu MM với cấu trúc cộng hưởng tương tự cuộn cộng hưởng phát/thu đã được đưa vào hệ thống để cải thiện hơn nữa hiệu suất cũng như khoảng cách truyền dẫn [6]. Như vậy, hệ thống MR-WPT sử dụng vật liệu MM về cơ bản là một hệ thống gồm các thành phần có cấu trúc dạng cấu trúc ô cơ sở của vật liệu MM với các tham số có thể lựa chọn tùy ý, hoạt động ở cùng một tần số. Hiện nay, vật liệu MM với cấu trúc xoắn ốc, hoạt động ở dải

tần số MHz thấp đang được xem là giải pháp khả thi để đẩy mạnh các ứng dụng trong truyền dẫn thông tin và năng lượng không dây. Tuy nhiên việc ứng dụng MR-WPT cho các thiết bị điện tử có cấu hình phức tạp như gấp hoặc uốn cong vẫn tồn tại nhiều vấn đề kỹ thuật cần giải quyết, cơ bản như việc xác định các thông số của các thành phần (các cuộn) trong hệ thống [7].

Để giải quyết bài toán tối ưu các thông số cấu trúc của các cuộn trong hệ thống MR-WPT nhằm tiến tới ứng dụng hệ thống cho các thiết bị điện tử yêu cầu có thể gấp hoặc uốn cong như laptop có bộ phận sạc không dây trên bàn phím hoặc vỏ, điện thoại thông minh có thể gập, đồng hồ thông minh, trong nghiên cứu này, chúng tôi sử dụng phương pháp tính toán lý thuyết, phương pháp tính toán số nhờ sử dụng công cụ matlab, nhằm xác định độ tự cảm của các cuộn trong hệ thống MR-WPT khi cuộn ở các trạng thái phẳng, gấp hoặc uốn cong. Các kết quả nghiên cứu này sẽ góp phần quan trọng giúp chúng tôi hoàn thiện bài toán tối ưu hoá cấu trúc của các thành phần trong hệ thống MR-WPT nhằm tiến tới triển khai các ứng dụng của hệ thống trong thực tế.

PHÂN TÍCH LÝ THUYẾT

Các cuộn cộng hưởng và vật liệu MM trong hệ thống MR-WPT thường là các cuộn xoắn ốc do cấu trúc này cho hệ số phẩm chất lớn, giúp hệ thống đạt được hiệu suất cao. Trong nghiên cứu này, chúng tôi xét các cuộn có cấu trúc xoắn ốc phẳng hình chữ nhật và có thể bị gấp hoặc uốn như minh hoạ trong Hình 1.



Hình 1: Cấu trúc cuộn xoắn ốc phẳng hình chữ nhật có thể gấp hoặc uốn cong

Theo Hình 1, cuộn xoắn ốc hình chữ nhật có các thông số đặc trưng gồm: *L* là chiều dài cạnh ngoài cùng, *W* là chiều rộng cạnh ngoài cùng, *r* là bán kính của sợi dây quấn, *N* là số vòng của xoắn ốc và *P* là khoảng cách giữa các vòng dây. Cuộn xoắn ốc gấp được hiểu là gấp lại thành hai phần theo một trục gấp; cuộn uốn cong là uốn cong như bề mặt trụ với độ cong không đổi.

Độ tự cảm của cuộn dây là một trong những thông số cơ bản, quan trọng, ảnh hưởng trực tiếp tới hệ số phẩm chất của cuộn. Độ tự cảm của cuộn dây có thể được biểu diễn dưới dạng tích phân đường cong, tương tự như công thức Neumann dùng để tính hỗ cảm giữa hai vòng dây [8].

$$L_1 = \frac{\mu_0}{4\pi}\left[\left(\oint \frac{dX.dX'}{|X-X'|}\right)_{|S-S'|>0.5r} + lY + O\right] \qquad (1)$$

trong đó: $\mu_0 = 4\pi\times10^{-7}$ H/m là độ từ thẩm của chân không; *r* là bán kính của dây dẫn; *l* là tổng chiều dài của cuộn dây. Biến *S* biểu thị độ dài dọc theo trục của dây dẫn. Thành phần *lY* biểu thị độ tự cảm bên trong của cuộn dây. Hằng số *Y* phụ thuộc vào phân bố dòng điện trong tiết diện của dây dẫn: $Y = 0$ nếu dòng điện chỉ chạy trên bề mặt dây, $Y = 0{,}5$ nếu dòng điện phân bố đều trong toàn bộ tiết diện dây. Ký hiệu *O* biểu thị các số hạng bậc nhỏ có thể bỏ qua nếu chiều dài dây lớn hơn rất nhiều so với bán kính dây ($l >> r$).

Trên cơ sở công thức (1), độ tự cảm của cuộn dây bất kỳ trong mặt phẳng hoặc trong không gian 3D đều có thể được tính bằng cách chia cuộn dây thành nhiều đoạn nhỏ, sau đó thực hiện tích phân số và tính theo công thức (2) [8]:

$$L_1 = 0{,}1\left[\sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{n}\left(\frac{V_iV_j}{|S_i-S_j|}\right)_{|S_i-S_j|>0{,}5r} + 0{,}5\sum_{i=1}^{n}|V_i|\right] \qquad (2)$$

trong đó: *i* và *j* là chỉ số các đoạn của cuộn dây; V_i (V_j) là véctơ của đoạn thứ *i*, *j*; S_i là tọa độ (*x*, *y*, *z*) của điểm trung tâm đoạn thứ *i*.

Để tính toán độ tự cảm của cuộn dây khi gấp hoặc uốn cong, chúng tôi thực hiện theo các bước sau:

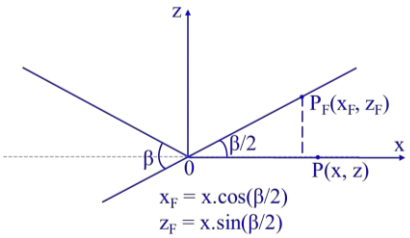
- Bước 1: Tạo cuộn dây với các thông số đặc trưng.

- Bước 2: Chia cuộn dây thành nhiều đoạn nhỏ, xác định tọa độ (*x*, *y*) của tất cả các đầu mút mỗi đoạn;

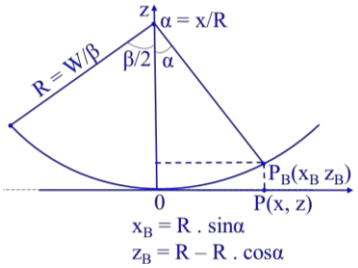
- Bước 3: Chuyển đổi tọa độ từ cuộn dây phẳng sang cuộn dây gấp/uốn. Xác định tọa độ 3D của cuộn dây gấp (x_F, y_F, z_F) hoặc của cuộn dây uốn (x_B,

y_B, z_B) từ tọa độ 2D ban đầu của cuộn dây phẳng, như minh hoạ trong Hình 2 và Hình 3;

- Bước 4: Với đầu vào là tọa độ 3D của các đoạn dây đại diện cho cuộn dây 3D, độ tự cảm của cuộn dây gấp/uốn được tính toán bằng code Matlab viết dựa trên công thức (2).



Hình 2: Chuyển đổi tọa độ từ cuộn dây phẳng sang cuộn dây gấp [8]



Hình 3: Chuyển đổi tọa độ từ cuộn dây phẳng sang cuộn dây uốn cong [8]

Để khảo sát độ tự cảm của cuộn xoắn ốc phẳng hình chữ khi gấp hoặc uốn, trước tiên chúng tôi khảo sát một số trường hợp đặc biệt mà ở đó độ tự cảm được tính theo công thức gần đúng. Cụ thể, code Matlab tính độ từ cảm theo công thức (2) viết cho cuộn dây gấp/uốn được tính toán, trong đó các đoạn được chia nhỏ sao cho khoảng cách giữa tâm các đoạn lớn hơn 0,5 lần bán kính sợi dây, sau đó so sánh với độ tự cảm được tính theo công thức (3) đối với cuộn dây phẳng hình chữ nhật một vòng [8] và theo công thức (4) đối với cuộn xoắn ốc phẳng hình vuông N vòng [9].

$$L_2 = 0{,}4\left[\begin{array}{l} L\,ln\left(\frac{2L}{r}\right)+W\,ln\left(\frac{2W}{r}\right) \\ +2\sqrt{L^2+W^2}-L\,sinh^{-1}\left(\frac{L}{W}\right) \\ -W\,sinh^{-1}\left(\frac{W}{L}\right)-\frac{7}{4}(L+W) \end{array}\right] \quad (3)$$

$$L_3 = \frac{\mu N^2 d_m 1{,}27}{2}\left[ln\left(\frac{2{,}07}{\rho}\right)+0{,}18\rho+0{,}13\rho^2\right] \quad (4)$$

trong đó: $d_m = (D_n + D_t)/2$; $D_n = L$; $D_t = D_n - 4Nr - 2(N - 1)P$; $\rho = (D_n - D_t)/(D_n + D_t)$.

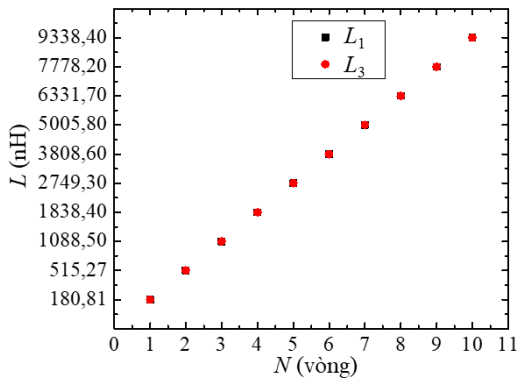
KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Trước tiên, chúng tôi tính toán độ tự cảm của cuộn xoắn ốc phẳng hình chữ nhật một vòng theo công thức (2) và so sánh với kết quả tính được theo công thức (3), như được thể hiện trong Bảng 1. Trong đó, các cuộn dây có chiều dài, chiều rộng thay đổi và r = 0,05 mm; P = 0; N = 1.

Bảng 1: Độ tự cảm của cuộn xoắn ốc phẳng hình chữ nhật một vòng theo công thức (2) và (3)

L (mm)	W (mm)	L_1 (nH)	L_2 (nH)	Sai số (%)
10	5	26,25	26,27	0,08
20	5	45,77	45,81	0,09
20	10	60,80	60,85	0,08
30	10	83,13	83,21	0,1
100	50	400,48	400,85	0,09

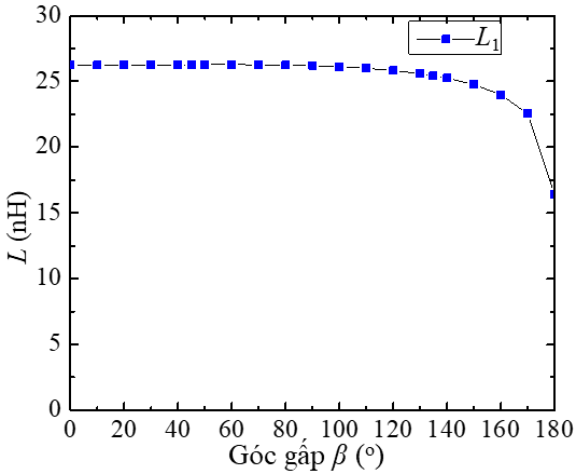
Kết quả tính toán cho thấy, độ tự cảm tính theo code Matlab viết cho công thức (2) và tính theo công thức (3) sai lệch không đáng kể khi cuộn dây có dạng hình chữ nhật phẳng một vòng. Tiếp theo, chúng tôi tính toán độ tự cảm của cuộn xoắn ốc phẳng hình chữ nhật N vòng trong trường hợp đặc biệt trở thành xoắn ốc phẳng hình vuông và so sánh với kết quả tính theo công thức (4). Kết quả thu được được thể hiện trong Hình 4, trong đó cuộn dây có các thông số L = W = 30 mm; r = 0,05 mm; P = 0 (khi N = 1) và P = 0,1 mm (khi $N \neq 1$).



Hình 4: Độ tự cảm của cuộn xoắn ốc phẳng hình vuông N vòng theo công thức (2) và (4)

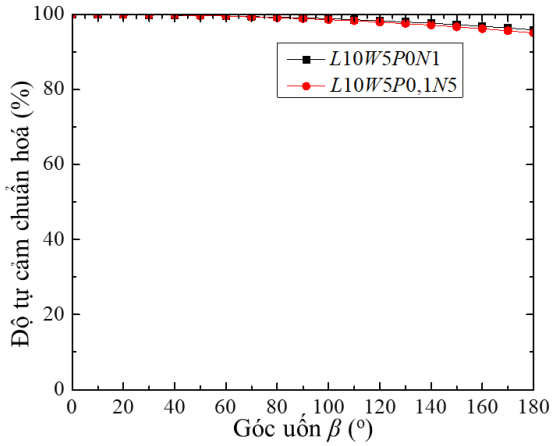
Sau khi đã kiểm tra code Matlab tính toán độ tự cảm của cuộn xoắn ốc phẳng hình chữ nhật trong một số trường hợp đặc biệt, chúng tôi tiến hành khảo sát độ tự cảm của cuộn khi bị gấp hoặc uốn. Sự thay đổi độ tự cảm của cuộn xoắn ốc hình chữ nhật N vòng theo góc gấp và góc uốn lần lượt được thể hiện trong Hình 5 và Hình 6. Các kết quả này được thực hiện

đối với cuộn có các thông số L = 10 mm; W = 5 mm; r = 0,05 mm; P = 0 (khi N = 1) và P = 0,1 mm (khi $N \neq 1$).



Hình 5: Sự thay đổi độ tự cảm của cuộn xoắn ốc phẳng hình chữ nhật theo góc gấp

Kết quả Hình 5 cho thấy độ tự cảm của cuộn xoắn ốc hình chữ nhật chỉ thay đổi khá nhỏ theo góc gấp, chỉ bắt đầu giảm nhanh khi góc gấp lớn hơn 160°, từ 23,99 nH ở góc gấp 160° giảm xuống còn 16,43 nH ở góc gấp 180°. Khi này góc gấp trở nên quá lớn, cuộn dây bị uốn theo vòng tròn dẫn đến độ tự cảm của cuộn dây suy giảm nhanh chóng.



Hình 6: Sự thay đổi độ tự cảm của cuộn xoắn ốc hình chữ nhật theo góc uốn với 2 cấu hình của cuộn xoắn ốc: *L*10*W*5*P*0*N*1 và *L*10*W*5P0,1*N*5

Kết quả khảo sát độ tự cảm của cuộn xoắn ốc hình chữ nhật theo góc uốn cong cho thấy: khi uốn cong, độ tự cảm của cuộn thay đổi không đáng kể, độ tự cảm của cuộn vẫn đạt trên 95% độ tự cảm của cuộn ở cấu hình phẳng. Kết quả này hoàn toàn phù hợp với kết quả nghiên cứu đã được chỉ ra trong tài liệu [8].

KẾT LUẬN

Trong nghiên cứu này, bằng phương pháp tính toán lý thuyết, phương pháp tính toán số sử dụng công cụ Matlab, chúng tôi đã xây dựng thành công code Matlab tính toán độ tự cảm của cuộn xoắn ốc hình chữ nhật ở trạng thái phẳng và cả khi cuộn gấp hoặc uốn cong. Các kết quả tính toán theo code xây dựng đã được so sánh với kết quả tính toán độ tự cảm cho cuộn xoắn ốc phẳng hình chữ nhật, hình vuông trong một số nghiên cứu khác và cho thấy hoàn toàn phù hợp. Các kết quả này là tiền đề quan trọng trong nghiên cứu tối ưu cấu trúc vật liệu MM cũng như các thành phần của hệ thống MR-WPT để tăng cường hơn nữa hiệu suất, khoảng cách truyền dẫn của hệ thống, từ đó góp phần mở rộng khả năng ứng dụng của hệ thống.

Lời cảm ơn

Công trình này được thực hiện với sự hỗ trợ của đề tài Nghiên cứu cơ bản và phát triển các vật liệu đặc biệt do Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam tài trợ, mã số NCPTVL.03.24-25.

Tài liệu tham khảo

1. C.L. Yang, C.K. Chang, S.Y. Lee, S.J. Chang, and L.Y. Chiou, IEEE Trans. Microwave Theory Techn., 65, 7, 2496-2507 (2017).
2. Takuya Sasatani, Alanson P. Sample, Yoshihiro Kawahara, Nature Electronics, 4, 689-697 (2021).
3. Iman Okasili, Ahmad Elkhateb, and Timothy Littler, Electronics, 11, 9, 1356 (2022).
4. J. H. Choi, S. H. Kang, and C. W. Jung, Journal of electromagnetic engineering and science, 17, 3, 126-132 (2017).
5. L.T.H. Hiep, T.S. Pham, B.X. Khuyen, B.S. Tung, Q.M. Ngo, N.T. Hien, N.T. Minh, and V.D. Lam, Phys. Scr., 97, 2, 025504 (2022).
6. K. Detka and K. Górecki, Energies, 15, 19, 7236 (2022).
7. C. Rong, H. Wang, H. Gao, W. Cai, W. Han, X. Zhang, H. Jie, L-E. Aime, Y. Xu, Z. Zhao, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 223, 116013 (2025).
8. H. Wang, M. Totaro, S. Veerapandian, M. Ilyas, M. Kong, U. Jeong, and L. Beccai, Advanced Materials Technologies, 5, 2000659 (2020).
9. C. Pacurar, V. Topa, A. Racasan and C. Munteanu, 13th International Conference on Optimization of Electrical and Electronic Equipment (OPTIM), Brasov, Romania, 225-232 (2012).

MECHANICAL PROPERTIES OF LIGHTWEIGHT HYBRID TiC-SiC REINFORCED Al-Zn-Mg-Cu MATRIX COMPOSITES

Bui Duc Long

Faculty of Materials Engineering, School of Materials Science and Engineering, Hanoi University of Science and Technology, Hanoi, Vietnam

*Email: long.buiduc@hust.edu.vn

Abstract

In this study, Al-Zn-Mg-Cu matrix composites were reinforced with varying amounts (5-15 wt.%) of hybrid titanium carbide (TiC) and silicon carbide (SiC) particles using the powder metallurgy (P/M) technique. The composite powders were cold compacted at 500 MPa and subsequently sintered in a conventional furnace at 650 °C for 2 hours. Phase transformations during sintering and the microstructure of the composites were analyzed using X-ray diffraction (XRD) and optical microscopy, respectively. The effects of TiC and SiC content on the relative density, microhardness, and wear resistance of the Al-Zn-Mg-Cu/TiC-SiC composites were thoroughly investigated. The results revealed the formation of the intermetallic phase Mg_2Si in the composites after sintering. The relative density and microhardness of the composites decreased with increasing TiC-SiC content. A maximum microhardness of 133 HV and 93 % theoretical density were achieved for the 5 wt.% of TiC-SiC composite. While, the weight loss and friction coefficient of the composites increased with increasing TiC-SiC content.

Keywords: Aluminium matrix composite, mechanical properties, powder technology, TiC-SiC reinforcement.

INTRODUCTION

The rapidly developing in automotive and aircraft industries require the constant need for lightweight, strength, reliable and innovative materials. Aluminum matrix composites (AMCs) show greater potential for widespread acceptance in automotive and aircraft engineering, as well as other application fields such as electrical and marine applications because of because of their superior strength-to-weight and strength-to-cost ratios compared to traditional materials such as steels and cast iron. Futhermore, AMCs also possess better creep resistance, higher wear resistance, lower coefficients of thermal expansion (CTEs) and fatigue strength than Al alloys. Some typical applications of AMCs in industries are piston, brake, engine block, wings of commercial aircrafts, marine ship body parts etc. [1-3].

Al alloys are the most widely used as the matrix in the fabrication of AMCs. The Al based alloys are commonly reinforced with dispersed phases in order to improve their strength, thermal stability, wear resistance, creep resistance and toughness. AMCs reinforced with ceramic particles are becoming more and more popular as high-performance composites. It is designed to have exceptional properties by combining lightweight metal matrix with hard ceramic particles as such as Al_2O_3, AlN, ZrO_2, SiC, Si_3N_4, BN, B_4C, and TiC [1, 4, 5].

AMCs can be fabricated using different techniques such as Powder metallurgy (P/M), Spray deposition, Stir casting, Squeeze casting, and electroplating. Different works on AMCs can be used different production methods. Among these methods, the fabrication of AMCs by melting method is widely used due to their cheaper costs, simplicity and large-scale production. However, this method has some drawbacks such as the haphazardly distributed ceramic particles because of agglomeration, dendrite separation and high porosity. Besides, the fabrication process at high temperature of the liquid metal can lead to unwanted chemical reaction at the interface [2, 5]. Apparently, the P/M method widely uses as solid state technique for the fabrication of AMCs due to its high mechanical properties, homogeneous distribution of reinforcements in the matrices, cost effective, simple to perform, complex net or near net-shaped parts, which can eliminate the operational and capital costs associated with complex machining operations [4, 6, 7].

In this research, the Al-Zn-Mg-Cu matrix reinforced with both of TiC and SiC particles (5, 10, 15 and 20 wt.%) were fabricated using P/M technique. The phase formation and microstructure

of the composites were examined after sintering. The effects of TiC and SiC content on the mechanical properties, such as density, microhardness, weight loss, and friction coefficient, were also systematically investigated at room temperature.

EXPERIMENTAL PROCEDURAL

The raw materials were used of aluminum (Al) powder (99.7 % purity, particle size ≤ 44 μm), copper (Cu) powder (99.5 % purity, particle size ≤ 149 μm), zinc (Zn) powder (99.5 % purity, particle size ≤ 44 μm), magnesium (Mg) powder (99.5 % purity, particle size ≤ 157 μm), titanium carbide (TiC) powder (99.6 % purity, particle size ≤ 5 μm), and nano silicon carbide (SiC) powder (99.5 % purity, particle size ≤ 30 nm). The composites were fabricated using mixed ceramic TiC and SiC reinforcement powders with the contents of 5-15 wt.%. The chemical compositions of the Al-Zn-Mg-Cu/(TiC-SiC) matrix are provided in Table 1 & 2.

Table 1: Chemical compositions of the Al-Zn-Mg-Cu matrix

Element	Zn	Mg	Cu	Al
Wt.%	5.6	2.5	1.6	90.3

Table 2: A detailed composition of TiC and SiC reinforcement of the composites

Reinforcement (wt.%)	TiC content (%)	SiC content (%)
5 (TiC - SiC)	3	2
10 (TiC - SiC)	6	4
15 (TiC - SiC)	8	7

The mixtures of powders were homogeneously mixed for 4 hours using low-energy milling apparatus in dry condition. Following the mixing process, all the mixed powder samples were compacted using hydraulic press at 500 MPa in a stainless-steel die with a diameter of 10 mm. The compacted samples were then sintered at 650 ℃ for 2 hours in Ar atmosphere using Nabertherm tube furnace. After sintering, phase stability and microstructures of samples were characterized using X-ray diffraction (Bruker D8 Advance diffractometer with Cu Kα radiation 1.54059 Å), and an Olympus microscopy GX51, respectively. Density and microhardness of sintered composites were measured using Archimedes'method and microhardness tester Axiovert 250 with a load of 4.9 N for 10 s, respectively. The weight loss of the composites was measured using a Tribo-Technic TRB3 tribometer (Anton Paar), equipped with a ceramic ball (4 mm diameter). The test was conducted with a disc rotation speed of 10 cm/s, a normal load of 2 N, and a sliding distance of 250 m.

RESULTS AND DISCUSSION

Phase stability

The XRD patterns of the Al-Zn-Mg-Cu/(TiC-SiC) composites are shown in Fig. 1. The XRD results indicate that in the peaks corresponding to starting Al and Cu elements, TiC and SiC reinforcements. Other starting element powders are not able to detect by XRD, which can be due to the low amount and intensity peaks. After sintering at 650 ^{o}C for 2 hours, XRD peaks of Cu were disappeared, which can be attributed to the formation of solid solution with Al. Additionally, it found that the second phase Mg_2Si was formed in the matrix. As previous report, Mg_2Si is an intermetallic phase was formed during the heat treatment of the Al alloys matrix [8, 9]. The formation of Mg_2Si also is responsible for hardness increase in Al alloys.

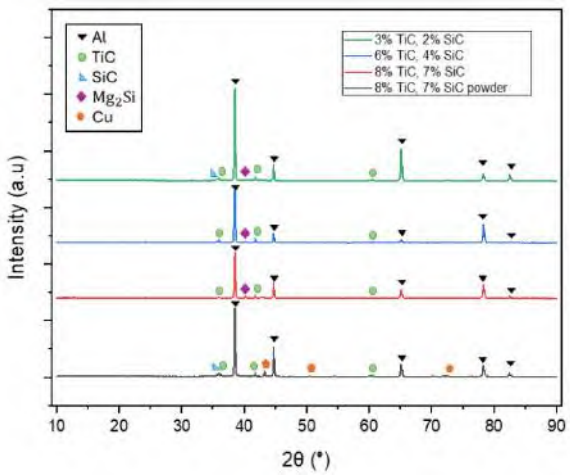
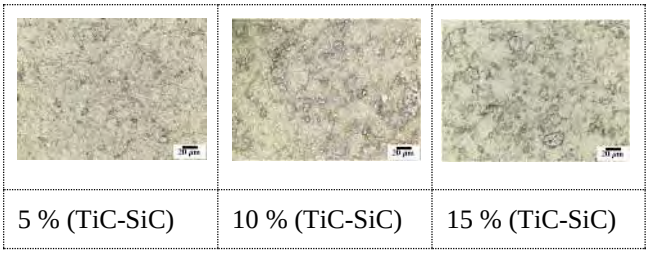


Fig. 1: The XRD patterns of the Al-Zn-Mg-Cu/(TiC-SiC) composites after sintering

The effects of TiC and SiC content on the microstructure

The microstructures of the Al-Zn-Mg-Cu/(TiC-SiC) composites after sintering at 650 ℃ for 2 hours are shown in Fig. 2. The surface of the composite samples shows the homogeneous distribution of reinforcements in the matrix. It is not able to observe any debonding between the matrix and reinforcements, which indicates a good bonding in

the composites. Besides, it also can see that the distribution of reinforcements in the matrix become denser as the TiC-SiC reinforcements content increases.



5 % (TiC-SiC)	10 % (TiC-SiC)	15 % (TiC-SiC)

Fig. 2: Optical microscopy images of the Al-Zn-Mg-Cu/(TiC - SiC) composites

The effects of TiC and SiC content on the relative density

In this research, the relative density of the Al-Zn-Mg-Cu/(TiC-SiC) composites was measured and analyzed after sintering, as shown in Fig. 3. It can be seen that the relative density of the composites decreases with increasing the TiC-SiC reinforcements content. The highest relative density value was of 93 % theoretical density for the composite with 5 wt.% of TiC-SiC reinforcements. The decrease in relative density with increasing the reinforcements content can be attributed to the fact that higher reinforcement levels hinder the diffusion of the matrix material [10].

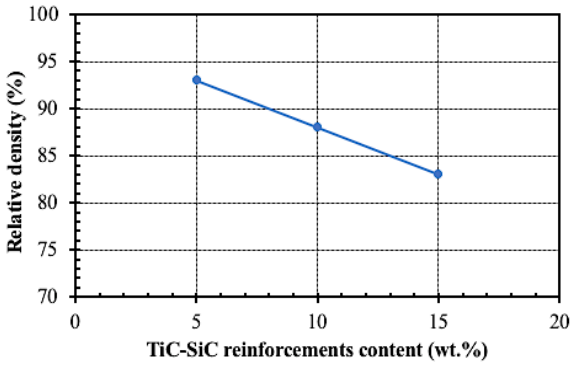


Fig. 3: The effects of TiC-SiC content on the relative density of the composites after sintering

The effects of TiC and SiC content on microhardness

The microhardness test of the Al-Zn-Mg-Cu/(TiC - SiC) composites are shown in Fig. 4. It can be seen that the microhardness of the composites decreases with the increase of TiC-SiC reinforcements content. The maximum microhardness value of 133 HV was obtained for the composite with 5 wt.% of TiC-SiC, while a minimum value of 122 HV was obtained for the composite with 15 wt.% of TiC-SiC. This can be explained by the fact that the relative density of the composites decreased as the increase of reinforcement content. It can be said that under the current fabrication conditions, the Al-Zn-Mg-Cu matrix composite reinforced with 5wt.% of TiC and SiC can be the suitable composition.

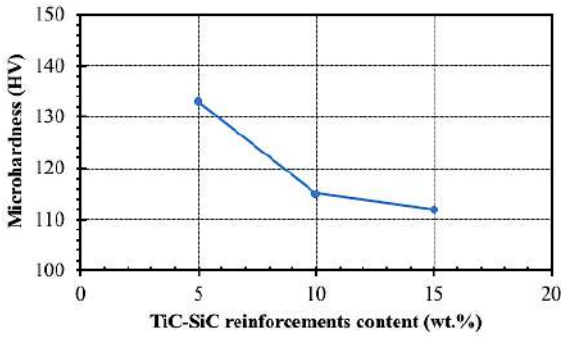


Fig. 4: The effect of TiC-SiC content on the microhardness of the composites after sintering

The effects of TiC and SiC content on the wear resistance

The wear resistance of the composites is determined by the weight loss (in *mg*) after the wear process. Table 3 shows that the composites reinforced with 5 and 10 wt.% of (TiC-SiC) have a similar weight loss. However, it significantly increases to 1.5 mg when increasing reinforcements to 15 wt.%. This can be explained by the fact that exceeding the optimal reinforcement content leads to reduce the densification.

Table 3: The influence of TiC and SiC reinforcements content on the weight loss and friction coefficient of the composites

Reinforcement TiC-SiC	**5 wt.%**	**10 wt.%**	**15 wt.%**
Weight loss (*mg*)	0.6	0.5	1.5
Friction coefficient (μ)	0.34	0.46	0.63

The coefficient of friction (μ) is also another parameter used to determine the wear resistance of a composite. It affects the performance of equipment and the stability during operation, such as smooth braking without jerking or shock. The coefficient of friction of the Al-Zn-Mg-Cu/(TiC-SiC) composites after sintering are given in Table 3. It can be seen that the μ increases with the

increase of reinforcements content. This can be explained that the composites exhibited more pores when increasing reinforcement content, consequently the surface roughness and texture of the material generally become more pronounced, which lead to a higher coefficient of friction [11].

CONCLUSION

The Al-Zn-Mg-Cu matrix composites reinforced with TiC and SiC particles with different contents of 5, 10 and 15 wt.% were fabricated using powder metallurgy. The intermetallic phase Mg_2Si was formed in the composites after sintering, while other alloy elements can be dissolved into the Al matrix to form the solid solution. The microstructural images indicate that TiC and SiC reinforcements homogenously distributed in the Al-Zn-Mg-Cu matrix. The relative density and microhardness of the composites decreased as the TiC and SiC reinforcement content increased. The highest density and microhardness values of 93 % of theoretical density and 133 HV, respectively, were obtained for 5 wt.% of TiC and SiC. The weight loss and friction coefficient of the composites increase with the increase of TiC and SiC reinforcements content. The composite have potential applications in automobile industry such as brake discs and wheels etc.

Acknowledgement

This research work is funded by Hanoi University of Science and Technology under the project number T2024-PC-106.

References

1. C. Ol. Ujah, D. V. V. Kallon, Trends in Aluminium Matrix Composite Development, Crystals, 12 (2022), 1357.
2. X. Wu, W. Zhang, A review on aluminum matrix composites' characteristics and applications for automotive sector, Heliyon 10 (2024) 38576.
3. S. Raja, V. Anbumalar, Mechanical and wear characteristics of (Al7075/SiC/Gr/Zr) hybrid metal matrix composites using ultrasonic assisted stir casting process, (102) 10 (2023).
4. P. Ravindran, K. Manisekar, P. Rathika, P. Naraya nasamy, Tribological properties of powder metallurgy – Processed aluminium self lubricating hybrid composites with SiC additions, Materials and Design 45 (2013) 561–570.
5. M. Sambathkumar, R. Gukendran, T. Mohanraj, D. K. Karupannasamy, N. Natarajan, D. S. Christopher, A Systematic Review on the Mechanical, Tribological, and Corrosion Properties of Al 7075 Metal Matrix Composites Fabricated through Stir Casting Process, Advances in Materials Science and Engineering, 2023.
6. P. V. Reddy, G. S. Kumar, D. M. Krishnudu, H. R. Rao, Wear Performances of Aluminium-Based Metal Matrix Composites: A Review, Journal of Bio- and Tribo-Corrosion (2020) 6:83.
7. L. B. Duc, B. T. Le, K. D. Quoc, T.B. Tran and R. Singh, Investigation the effects of compaction pressure and sintering temperature on mechanical properties of Al-x%TiC composite, Advances in Materials Research, (1) 14 (2025) 71-79.
8. B. S. Chittoriya, A. Jayant, R. Kumar, Effect of multipass FSP and ($SiC+TiB_2$) nanoparticles on the mechanical and metallurgical characteristic of the hybrid metal matrix composite, Silicon 15 (2023) 7927-7941.
9. T. Kambale, O. B. Bembalge, K. Dhakar, T. S. Srivatsan, Progress in solid state and liquid state processing of aluminium-matrix composites: aspects, advantages and applications. International Journal of Metallic Materials, 1 (2-3) (2025), 108-151.
10. P. Ajagol, R. N. Marigoudar, K.G.V. Preetham, Effect of SiC reinforcement on microstructure and mechanical properties of aluminum metal matrix composite, Materials Science and Engineering 4376 (2018) 012057.
11. Y. Wang and J. Zhang, A Review of the Friction and Wear Behavior of Particle-Reinforced Aluminum Matrix Composites, Lubricants 2023, 11, 317.

BIẾN TÍNH MÀNG DẪN PROTON TỪ POLY(VINYL ALCOHOL)/CELLULOSE ACETATE CHO CÔNG NGHỆ NĂNG LƯỢNG XANH

Phạm Thanh Hoa, Hoàng Thị Đông Quỳ*, Phan Huỳnh Nhật Thanh

Khoa Khoa học và Công nghệ vật liệu, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HCM, TP. Hồ Chí Minh

*Email: htdquy@hcmus.edu.vn

Tóm tắt

Để giảm thiểu tác động đến môi trường, các giải pháp thay thế dựa trên vật liệu sinh khối đang ngày càng được chú trọng để thay thế các vật liệu có nguồn gốc từ dầu mỏ, đánh dấu một bước chuyển đổi mang tính đột phá trong hầu hết mọi lĩnh vực công nghệ. Trong số các dẫn xuất sinh học, cellulose acetate (CA) đang nổi lên như một vật liệu tiềm năng nhờ vào tính linh hoạt và khả năng ứng dụng rộng rãi. Đặc biệt, CA cho thấy triển vọng lớn trong việc phát triển màng trao đổi proton (PEM), đóng góp vào các giải pháp năng lượng sạch và bền vững. Trong nghiên cứu này, PEM được chế tạo từ poly(vinyl alcohol) (PVA) và cellulose acetate (CA) phosphoryl hóa, sử dụng phương pháp đúc dung dịch (solution casting). Để tối ưu hóa đặc tính màng, orthophosphoric acid (OPA) được sử dụng làm tác nhân biến tính, giúp cải thiện hiệu suất vật liệu. Các thông số quan trọng như khả năng hấp thụ nước, độ ổn định điện hóa, khả năng trao đổi ion, và độ dẫn proton đã được đánh giá chi tiết. Kết quả cho thấy màng PEM sở hữu khung ổn định điện hóa lên tới 1,20 V cùng độ dẫn proton dao động từ 3,19-4,11 mS/cm, khẳng định khả năng ứng dụng trong công nghệ pin nhiên liệu hydro. Với nguồn gốc sinh học và tính linh hoạt cao, CA không chỉ đáp ứng tốt yêu cầu của PEM mà còn mở ra tiềm năng ứng dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực công nghệ, thúc đẩy sự phát triển của vật liệu xanh và bền vững.

Từ khóa*:* Màng dẫn proton, ổn định điện hóa, cellulose acetate.

GIỚI THIỆU

Nền kinh tế hydro, bao gồm các quá trình sản xuất, lưu trữ và chuyển đổi hydro thành điện năng, đang được xem là hướng phát triển năng lượng bền vững trong tương lai. Trong đó, pin nhiên liệu màng trao đổi proton (PEMFC) đóng vai trò then chốt. Thành phần quan trọng nhất của PEMFC là màng trao đổi proton (PEM), yếu tố quyết định hiệu suất và độ bền của thiết bị. Hiện nay, việc phát triển các vật liệu thân thiện với môi trường cho PEM đang nhận được nhiều sự quan tâm. Trong số đó, cellulose acetate (CA) một polymer có nguồn gốc sinh khối, nổi bật nhờ khả năng chức năng hóa linh hoạt và độ ổn định cao, phù hợp cho các ứng dụng màng lọc và trao đổi ion [1]. Bên cạnh đó, poly(vinyl alcohol) (PVA) là một polymer triển vọng để ứng dụng trong PEM nhờ khả năng giữ nước, tạo liên kết hydro mạnh và hỗ trợ dẫn proton hiệu quả [2]. PVA cũng có thể kết hợp với chất khâu mạng hoặc vật liệu gia cường để nâng cao tính cơ học và độ dẫn ion.

Mặc dù có nhiều ưu điểm, cả CA và PVA đều bị hạn chế bởi độ dẫn ion thấp, từ đó thúc đẩy việc nghiên cứu các phương pháp biến tính nhằm cải thiện đặc tính này. Một hướng tiếp cận hiệu quả là biến tính hóa học thông qua biến tính phosphoryl hóa. Thông qua phương pháp này các nhóm phosphoryl mang điện tích âm được đưa vào mạch polymer để tạo ra các vị trí anion cố định, giúp tăng cường sự phân ly ion và thúc đẩy quá trình vận chuyển ion [3].

THỰC NGHIỆM

Hóa chất

Cellulose được chiết xuất từ vỏ trấu trong phòng thí nghiệm [4]. PVA được mua từ Merck (Đức). Glutaraldehyde (GA) được mua từ Shanghai Zhanyun Chemical (Trung Quốc). Dimethyl sulfoxide (DMSO) được mua từ Guangdong Guanghua Sci-Tech (Trung Quốc). Sodium chloride, sodium hydroxide, glycerol, acetic anhydride, sulfuric acid, acetic acid, orthophosphoric acid (OPA) và phenol phthalein được mua từ Xilong Scientific (Trung Quốc). Tất cả các hóa chất đều được sử dụng mà không cần tinh chế thêm.

Tổng hợp Cellulose Acetate

Quá trình acetyl hóa cellulose được thực hiện theo phương pháp của R.G. Candido và cộng sự đã báo cáo trước đó [5], với một số điều chỉnh nhỏ. Cellulose được khuấy đều trong axit axetic ở 25 °C

trong 30 phút. Sau đó, hỗn hợp sulfuric acid và acetic acid được thêm vào và tiếp tục khuấy thêm 25 phút. Tiếp đó, acetic anhydrite được bổ sung và phản ứng được duy trì trong 30 phút trước khi để yên ở nhiệt độ phòng trong 20 giờ để hoàn tất quá trình acetyl hóa. Sản phẩm sau phản ứng được lọc qua phễu Buchner để loại bỏ các hạt không tan, sau đó kết tủa bằng nước cất và lọc để thu phần rắn. Quá trình kết tủa và lọc được lặp lại nhiều lần cho đến khi loại bỏ hoàn toàn lượng acetic acid dư. Cuối cùng, cellulose acetate thu được sấy khô ở 50 °C.

Biến tính màng PVA/CA

Màng PVA/CA được chế tạo bằng phương pháp solution casting. PVA được hòa tan trong DMSO dưới khuấy liên tục ở 90 °C trong 1 giờ để thu được dung dịch đồng nhất. Đồng thời, CA được hòa tan trong DMSO ở 60 °C. Hai dung dịch sau đó được phối trộn và khuấy ở 60 °C trong 24 giờ. Glycerol được sử dụng làm chất hóa dẻo nhằm cải thiện độ linh hoạt cơ học của màng. Chất biến tính OPA được thêm vào hệ ở các nồng độ khác nhau và tiếp tục khuấy ở 60 °C để thực hiện quá trình phosphoryl hóa. GA sau đó được bổ sung vào hỗn hợp với vai trò là tác nhân khâu mạng. Hỗn hợp thu được khuấy thêm 1 giờ, xử lý siêu âm, sau đó hỗn hợp được đổ vào đĩa petri và sấy chân không ở 55 °C trong 24 giờ để thu được mẫu phosphoryl hóa P-X (với X là hàm lượng OPA sử dụng).

Phương pháp phân tích

Độ hấp thụ nước (WU) và tỷ lệ trương nở (SR) của màng được đánh giá bằng cách cắt mẫu màng thành các mảnh kích thước 2 cm × 2 cm, sấy khô ở 60 °C và ghi nhận trọng lượng cũng như kích thước ban đầu. Sau đó, các mẫu được ngâm trong nước khử ion (DI) ở nhiệt độ phòng trong 24 giờ. Sau khi thấm khô nhẹ bằng giấy lụa để loại bỏ nước dư trên bề mặt, trọng lượng và kích thước các mẫu được đo lại ở nhiệt độ phòng. Giá trị WU và SR được tính theo các công thức sau:

$$WU(\%) = \frac{m_{wet} - m_{dry}}{m_{dry}} \times 100\% \quad (1)$$

$$SR(\%) = \frac{L_{wet} - L_{dry}}{L_{dry}} \times 100\% \quad (2)$$

trong đó: m_{dry} là trọng lượng của màng khô, m_{wet} là trọng lượng của màng sau khi ngâm, L_{wet} là chiều dài của màng sau khi ngâm và L_{dry} là chiều dài của màng khô. Khả năng trao đổi ion (IEC) được xác định bằng phương pháp chuẩn độ acid-base. Màng sẽ được ngâm trong 10 mL dung dịch NaCl 1 M trong 24 giờ để tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình trao đổi ion (proton với Na^+). Sau đó, dung dịch này sẽ được chuẩn độ bằng dung dịch NaOH 0,01M, sử dụng phenolphthalein làm chất chỉ thị. Giá trị IEC (meq/g) được tính theo công thức sau:

$$IEC = \frac{V_{NaOH} \times C_{NaOH}}{m_{dry}} \quad (3)$$

Độ dẫn ion của PEM được xác định bằng phương pháp phổ trở kháng điện hóa (EIS). Thí nghiệm được tiến hành trong một hệ hai ngăn, với màng được cố định giữa hai ngăn bằng miếng đệm silicon nhằm đảm bảo vị trí ổn định. Dung dịch NaCl 1 M được sử dụng làm chất điện phân ở cả hai ngăn. Trở kháng của hệ được đo trong dải tần số từ 100 kHz - 0,1 Hz, với điện áp 10 mV ở nhiệt độ phòng. Dữ liệu thu được sẽ xử lý và hiệu chỉnh bằng phần mềm ZSimpWin. Độ dẫn ion sau đó được tính theo công thức:

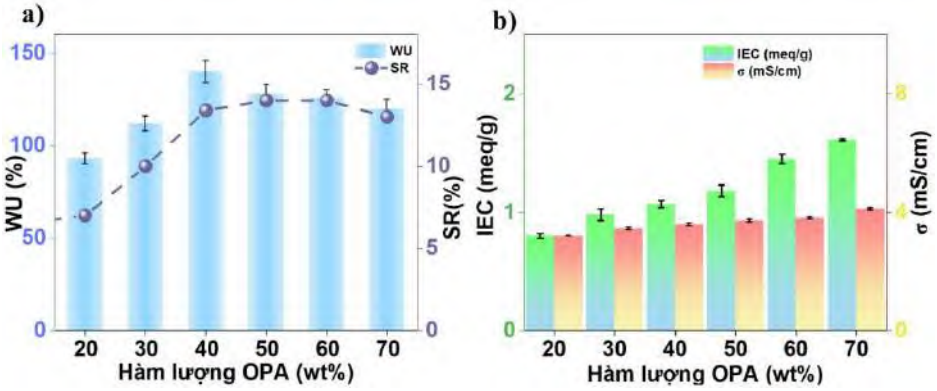
$$\sigma = \frac{d}{RA} \quad (4)$$

trong đó: σ là độ dẫn proton (S/cm), A là diện tích màng tiếp xúc với chất điện phân lỏng (cm^2), d là độ dày màng (cm) và R là điện trở của màng (Ω). Phương pháp điện áp quét tuyến tính (LSV) được sử dụng để đánh giá độ ổn định điện hóa của màng. Thí nghiệm được thực hiện trong một bình điện hóa tiêu chuẩn 50 mL, với màng đóng vai trò điện cực làm việc, Platium làm điện cực đối và Ag/AgCl làm điện cực tham chiếu. Dòng điện thu được ghi lại khi điện thế được quét tuyến tính từ 0-2 V với tốc độ quét 10 mV/s.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

WU, SR, IEC và độ dẫn ion của màng

Nhìn chung, phương pháp biến tính hóa học được áp dụng trong nghiên cứu đã cho thấy hiệu quả rõ rệt trong việc nâng cao các đặc tính vận chuyển ion của màng. Cụ thể, Hình 1a cho thấy mối tương quan giữa nồng độ OPA và các giá trị WU/SR. Khi hàm lượng OPA tăng, khả năng hấp thụ nước và trương nở của màng cũng tăng theo. Điều này bắt nguồn từ các nhóm phosphonic ưa nước trong OPA có khả năng hình thành liên kết hydro với các phân tử nước, từ đó tăng mức độ hydrate hóa của mạng polymer.



Hình 1: a) WU/SR, b) giá trị IEC và độ dẫn ion của màng PVA/CA với các hàm lượng OPA khác nhau.

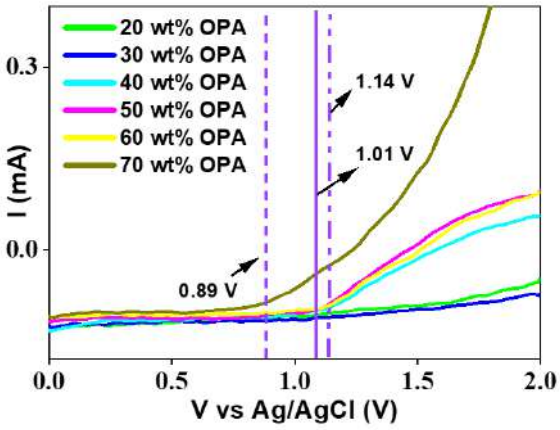
Tuy nhiên, khi nồng độ OPA vượt quá 40 wt%, WU bắt đầu giảm. Sự suy giảm này có thể do mật độ mạng polymer tăng ở tải lượng OPA cao, làm giảm thể tích tự do và giới hạn sự hình thành các kênh dẫn nước [6]. Ngoài ra, phản ứng khâu mạng xảy ra ở nồng độ OPA cao cũng có thể dẫn đến cấu trúc mạng lưới chặt hơn, làm giảm độ trương nở và khả năng hấp thụ nước của màng.

Đối với khả năng trao đổi ion, việc gắn các nhóm phosphoryl lên mạch polymer làm gia tăng mật độ các vị trí mang điện tích âm, từ đó thúc đẩy quá trình vận chuyển ion. Giá trị IEC tăng từ 0,80 meg/g lên 1,61 meq/g khi hàm lượng OPA tăng, gần như theo xu hướng tuyến tính (Hình 1b). Kết quả này củng cố nhận định rằng, mặc dù ái lực với nước góp phần tạo nên môi trường thuận lợi cho sự di chuyển của ion, nhưng không phải là yếu tố quyết định. Trong điều kiện độ ẩm cao (trên 90 % độ hấp thụ nước đối với tất cả các mẫu màng), hệ thống dẫn truyền ion đã được thiết lập đầy đủ, và hiệu suất vận chuyển ion chủ yếu phụ thuộc vào mật độ các nhóm phân ly ion trong màng.

Độ dẫn ion của màng dao động từ 3,19-4,11 mS/cm như được thể hiện trong Hình 1b. Các mẫu biến tính cho thấy giá trị R_b và R_{ct} thấp, phản ánh khả năng dẫn ion và truyền tải điện tích hiệu quả. Tuy nhiên, độ dẫn ion tăng không đáng kể khi tăng nồng độ OPA. Điều này cho thấy hạn chế của quá trình biến tính hóa học trong việc cải thiện khả năng trao đổi và vận chuyển ion. Theo đó chỉ một phần các nhóm chức thực sự tham gia vào quá trình dẫn điện, phần còn lại mặc dù vẫn hiện diện trong cấu trúc polymer nhưng ở trạng thái không hoạt động điện hóa.

Tính chất điện hóa

Độ ổn định điện hóa của màng, một yếu tố thiết yếu đối với tính an toàn trong ứng dụng của màng đã được đánh giá thông qua LSV (Hình 2). Kết quả cho thấy mật độ dòng điện duy trì ổn định, với điện áp phân hủy đạt trung bình 1,14 V khi hàm lượng OPA tăng lên đến 30 wt%.



Hình 2: Đường cong LSV của màng PVA/CA với các hàm lượng OPA khác nhau

Tuy nhiên, điện áp phân hủy giảm xuống còn 1,01 V trong khoảng 40-60 wt% OPA và đạt mức thấp nhất là 0,89 V ở mẫu có hàm lượng OPA cao nhất. Hiện tượng này là do sự hình thành môi trường acid ngày càng mạnh tại các mức hàm lượng OPA cao, bắt nguồn từ sự dư thừa của các nhóm phosphate. Môi trường acid này làm suy giảm độ bền hóa học của mạng lưới polymer, từ đó làm giảm khả năng chống chịu oxy hóa của màng khi tiếp xúc với điện thế cao.

KẾT LUẬN

Trong suốt hơn 60 năm qua, Nafion luôn đóng vai trò là PEM tiêu chuẩn trong PEMFC và dự kiến vẫn sẽ giữ vững vị thế này trong tương lai. Tuy nhiên, xu hướng phát triển bền vững và kinh tế tuần hoàn đang thúc đẩy nhu cầu về các vật liệu thay thế sinh học, thân thiện môi trường và kinh tế. Trong nghiên cứu này, một hướng tiếp cận bền vững đã được đề xuất để chế tạo màng dẫn proton từ cellulose acetate - một polymer có nguồn gốc sinh khối. Bằng cách

phối trộn với PVA qua phương pháp đúc dung dịch, sau đó biến tính bằng OPA.

Sự hiện diện của các nhóm phosphoryl ưa nước giúp nâng cao đáng kể khả năng hấp thụ nước và trao đổi ion của màng, với độ hấp thụ nước đạt trên 90 % ở toàn bộ các mẫu PVA/CA và giá trị IEC tăng từ 0,80 meq/g lên 1,61 meq/g khi tăng hàm lượng OPA. Màng đạt độ ổn định điện hóa tới 1,20 V và độ dẫn proton dao động từ 3,19-4,11 mS/cm, cho thấy tiềm năng ứng dụng trong pin nhiên liệu hydro.

Mặc dù hiệu suất còn hạn chế so với các màng thương mại, việc sử dụng vật liệu sinh khối cho thấy tiềm năng ứng dụng đáng kể. Nghiên cứu hiện vẫn đang được tiếp tục nhằm tối ưu hóa hiệu suất và độ bền, hướng tới đáp ứng các tiêu chuẩn kỹ thuật hiện hành.

Lời cảm ơn: Nghiên cứu được tài trợ bởi Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HCM trong khuôn khổ Đề tài mã số UM2024-15.

Tài liệu tham khảo

1. A. Bonifacio, L. Bonetti, E. Piantanida, L. De Nardo. Eur Polym J, 197, 112360 (2023).
2. Y. Yagizatli, A. Sahin, I. Ar. Int J Hydrogen Energy, 47, 95, 40445-40461 (2022).
3. S.S. Rikame, A.A. Mungray, A.K. Mungray. Sep Purif Technol, 177, 29-39 (2017).
4. N.T. Nguyen, N.T. Tran, T.P. Phan, A.T. Nguyen, M.X.T. Nguyen, N.N. Nguyen, Y.H. Ko, D.H. Nguyen, T.T.T. Van, D.Q. Hoang, J Ind Eng Chem, 108, 150-158 (2022).
5. R.G. Candido, G.G. Godoy, A. Gonçalves, Carbohydr Polym, 167, 280-289 (2017).
6. M. Khalaf, A.M. Saeed, A.I. Ali, E.A. Kamoun, A. Fahmy. Sci Rep, 13, 13011 (2023).

ĐẶC TÍNH CỦA VẬT LIỆU COMPOSITE TRÊN NỀN ACRYLONIYTILE BUTADIENE STYRENE GIA CƯỜNG BẰNG CELLULOSE ESTER HÓA

Hà Thị Thu Loan[1,2,*], Nguyễn Trung Độ[1,2], Lê Hồn Nhiên[1,2], Đào Thị Băng Tâm[1,2], Hà Thúc Chí Nhân[1,2]

[1]Khoa Khoa học và Công nghệ vật liệu, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên,
Số 227 Nguyễn Văn Cừ, Chợ Quán, Thành phố Hồ Chí Minh
[2]Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh, Đường Võ Trường Toản, Linh Xuân, Thành phố Hồ Chí Minh

Email: htcnhan@hcmus.edu.vn

Abstract:

Nghiên cứu này đánh giá ảnh hưởng của việc sử dụng Cellulose ester hóa (với hàm lượng sinh học 40 %) đến các đặc tính cơ học và khả năng biến dạng nhiệt của vật liệu composite trên nền nhựa Acrylonitrile Butadiene Styrene (ABS). Các mẫu vật liệu composite được chế tạo với các tỷ lệ phần trăm khối lượng khác nhau của cellulose ester hóa (CE) bằng máy trộn kín nóng chảy Haake. Các đặc tính của vật liệu được xác định thông qua các phương pháp thử nghiệm đo uốn ba điểm, đo va đập izod có khắc notch, chỉ số chảy (MFI) và nhiệt biến dạng (HDT) của các vật liệu. Kết quả chỉ ra rằng ở hàm lượng 5 wt.% CE và có bổ sung Polybutylene Terephtalate (PBT) làm chất tăng cường va đập, độ bền va đập của vật liệu composite được cải thiện 9,5 % so với vật liệu ABS nguyên chất. Giá trị độ bền uốn đạt 69,27 MPa, modulus uốn 2100 MPa. Do đó, cellulose ester hóa được chứng minh là chất độn gia cường hiệu quả cho ABS, góp phần vào sự phát triển của vật liệu composite thân thiện với môi trường và định hướng ứng dụng trong các lĩnh vực khác nhau, đặc biệt là lĩnh vực linh kiện ô tô.

Keywords: Cellulose ester hóa, ABS, chỉ số chảy, polybutylene terephtalate, nhiệt biến dạng.

GIỚI THIỆU

Acrylonitrile Butadiene Styrene (ABS) - loại polymer kỹ thuật ngày nay được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực nhờ vào những đặc tính vượt trội của nó. ABS là một loại nhựa nhiệt dẻo vô định hình có giá trị nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh 105 ^{o}C, do đó dễ dàng sản xuất bằng quá trinh ép phun ở dải nhiệt độ từ 204-238 ^{o}C. ABS là nhựa nhiệt dẻo được gia cường bằng cao su, trong đó các hạt cao su phân tán năng lượng tại các vết nứt đang phát triển. Chính vì vậy, ABS cứng hơn nhiều so với các loại nhựa khác [1]. Sự kết hợp của các loại monome thành phần tạo nên tính chất cơ học tốt cho ABS. Các phân đoạn Poly acrylonitrile tạo ra các tương tác phân cực giữa các chuỗi polyme dẫn đến khả năng chịu lực tác động cơ học cao hơn khi so sánh với Poly styrene nguyên chất. Các đoạn Poly butadiene tạo nên độ dẻo dai của vật liệu, nhờ vào đặc tính đàn hồi của chúng [2]. Chính vì điều này làm cho ABS trở thành vật liệu được ứng dụng nhiều trong các lĩnh vực linh kiện ô tô, điện tử cũng như xây dựng đô thị. Ngoài ra, ABS còn được sử dụng trong nhiều ứng dụng khác như thiết bị nhà bếp, vỏ máy hút bụi, điện thoại, đồ chơi (như lego), vỏ dụng cụ điện, nắp ổ cắm điện hay phụ tùng ô tô,… Bên cạnh đó, ABS có thể được gia cường bằng vật liệu sợi thủy tinh và được ứng dụng trong các loại vật liệu khác nhau [3, 4]. Ngày nay, hầu hết các quốc gia đã thay thế nhựa thông thường thành các loại nhựa bio nhằm mang lại hiệu quả thân thiện môi trường. Việc sử dụng ABS - loại polyme gốc dầu cũng gây nên những ảnh hưởng đến môi trường do quá trình tổng hợp thô, tiêu tốn nhiều năng lượng và các loại vật liệu composite này gây ra những trở ngại trong trong quá trình tái chế. Điều đó tạo nên những mối đe dọa đến với môi trường như hiện nay. Đồng thời việc sử dụng sợi thủy tinh cũng chứa đựng những nhược điểm về ảnh hưởng môi trường liên quan đến quá trình sản xuất chúng. Hơn nữa, nhu cầu năng lượng để sản xuất sợi thủy tinh cũng cao hơn so với các loại sợi thực vật. Vì lý do kinh tế và bảo vệ môi trường, việc thay thế sợi thủy tinh sang những loại sợi loại sợi thực vật có nguồn gốc sinh học thân thiện với môi trường như sợi tre, sợi đay, cellulose este hóa,… đang trở thành xu hướng được quan tâm nghiên cứu hiện nay [5-7].

Các loại cellulose este hóa (CE) thường được sử dụng trong các ứng dụng lớp phủ bao gồm cellulose acetate (CA), cellulose acetate propionate (CAP), cellulose acetate butyrate (CAB) và nitro cellulose. Khi sử dụng làm chất phụ gia hoặc chất tạo màng chính, CE mang lại một số lợi ích cho lớp phủ bao gồm giảm thời gian khô cho vật liệu, khả năng làm bóng, ổn định UV, chống ố vàng,… CAB là loại

cellulose este được sử dụng rộng rãi trong ngành công nghiệp sơn. Khi hàm lượng Butyryl CAB tăng lên, tính linh hoạt, độ hòa tan và khả năng tương thích tăng lên, trong khi đó khả năng kháng hóa chất và độ cứng giảm. Hàm lượng hydroxyl ảnh hưởng đến khả năng chống ẩm, độ dai, cả hai đều giảm khi hàm lượng hydroxyl tăng [8].

Trong nghiên cứu này, loại cellulose este hóa từ nguồn nguyên liệu tái tạo với hàm lượng sinh học khoảng 40 % được sử dụng để thay thế một phần cho ABS nhằm tạo vật liệu composite thân thiện với môi trường từ đó định hướng ứng dụng làm vật liệu linh kiện ô tô. Loại CE này có hàm lượng butyryl trung bình và độ nhớt thấp, có khả năng hòa tan nhiều loại dung môi và tương hợp với nhiều loại nhựa khác nhau.

THỰC NGHIỆM

Vật liệu: ABS HI121H (LG Chem, Hàn Quốc), Cellulose este hóa (Eatsman, Mỹ), Acrylonitril Butadiene Styrene ghép Anhydride Maleic (AM) (SK Global Chemical, Hàn Quốc), Polybutylene Terephtalate (PBT) (Pycno Plast, Hà Lan).

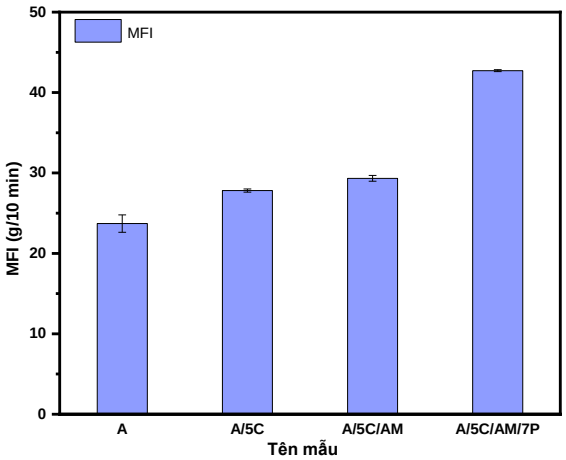
Quá trình chế tạo mẫu được thực hiện bằng máy trộn kín Haake với nhiệt độ buồng trộn 240 ^{o}C, tốc độ trục vít 20 vòng/phút, trong thời gian 5 phút. Khi ABS chảy đều, với cùng điều kiện về nhiệt độ và tốc độ trộn, tiếp tục cho AM vào và tiến hành trộn trong 3 phút. Khi hỗn hợp chảy đều cho PBT vào, thời gian trộn 3 phút, tiếp theo cho CE vào trộn trong 7 phút. Lúc này nhiệt độ buồng trộn vẫn duy trì và tăng tốc độ trộn 40 vòng/phút. Sau khi hỗn hợp chảy đều, tiến hành ép mẫu bằng máy ép thủy lực để tạo tấm vật liệu dày 4 mm. Các mẫu được ký hiệu lần lượt như sau: ABS nguyên sinh (A), ABS/5CE (A/5C), ABS/5CE/AM (A/5C/AM) và ABS/5CE/AM/PBT (A/5C/AM/P).

Các phương pháp phân tích tính chất vật liệu

Tính chất cơ lý uốn và va đập của mẫu composite được khảo sát thông qua tiêu chuẩn ASTM D790, ASTM D256 bằng máy đo cơ lý vạn năng YW-H4202-H02 và máy đo va đập YM-J0301 của hãng YangYi. Các mẫu vật liệu composite được khảo sát giá trị nhiệt biến dạng (HDT) theo tiêu chuẩn ISO 75-2 bằng thiết bị ZL-3015C. Chỉ số chảy (MFI) của vật liệu được đánh giá theo tiêu chuẩn ASTM D1238 bằng máy đo ZL-3014 của hãng ZhongLi nhằm khảo sát quá trình chảy của vật liệu từ đó đánh giá khả năng gia công của vật liệu.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Kết quả phân tích MFI của vật liệu



Hình 1: Kết quả phân tích MFI của vật liệu.

Kết quả phân tích MFI của vật liệu được thể hiện ở Hình 1, giá trị này tăng khi bổ sung thêm CE và PBT. Giá trị MFI lần lượt tăng theo các mẫu A (23,71 g/10 phút), A/5C (27,81 g/10 phút), A/5C/AM (29,33 g/10 phút) và A/5C/AM/P (49,72 g/10 phút). Kết quả này có thể được giải thích rằng, so với ABS thì CE dễ chảy hơn rất nhiều, khi bổ sung CE với hàm lượng 5 %.wt, CE giúp hỗ trợ cho quá trình chảy của vật liệu được tốt hơn. Khi sử dụng thêm AM làm chất tương hợp cho ABS và CE, có tác dụng tạo độ đồng nhất cho vật liệu nhưng giá trị MFI này thay đổi không đáng kể so với mẫu A/5C. Khi sử dụng thêm chất tăng cường va đập PBT, với bản chất vốn dẻo dai của PBT, có khả năng chảy rất tốt ở nhiệt độ thấp. Chính vì vậy, khi bổ sung PBT vào vật liệu liệu composite, mẫu có chỉ số chảy tăng đáng kể.

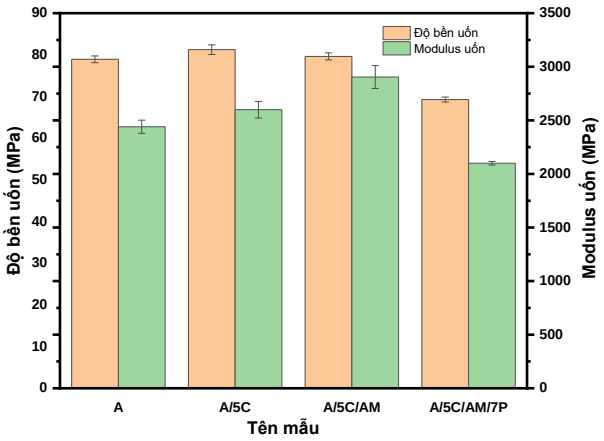
Tính chất cơ lý của vật liệu

Tính chất cơ lý uốn bao gồm giá trị độ bền uốn (MPa), modulus uốn (MPa) và độ bền va đập (kJ/m^2) của vật liệu ABS nguyên sinh và vật liệu composite của nó được thể hiện ở Bảng 1, Hình 2 và Hình 3. Kết quả cho thấy với hàm lượng 5 wt.% CE đã làm tăng giá trị độ bền uốn lên (81,24 MPa) và modulus uốn (2599,30 MPa) so với vật liệu nền ABS (78,93 MPa, 2440,52 MPa). Tuy nhiên độ bền va đập giảm (30,80 kJ/m^2) so với ABS (47,40 kJ/m^2). Điều này có thể được giải thích rằng việc thêm CE làm cho vật liệu trở nên cứng giòn, bản chất hóa học khác nhau của vật liệu dẫn đến khả năng tương thích và khả năng phối trộn kém từ đó

làm giảm tương tác liên diện giữa nền ABS và CE. Bề mặt phân cách yếu sẽ trở thành những điểm tập trung ứng suất bên trong vật liệu.

Bảng 1: Kết quả phân tích độ bền uốn, modulus uốn và độ bền va đập của vật liệu composite

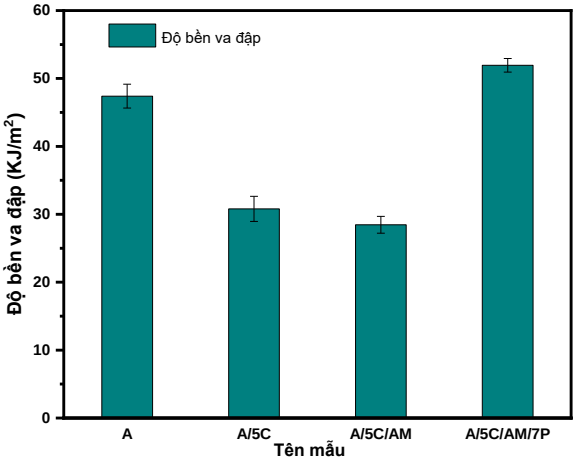
Ký hiệu mẫu	Độ bền uốn (MPa)	Modulus uốn (MPa)	Độ bền va đập (KJ/m^2)
A	78,93	2440,52	47,40
A/5C	81,24	2599,30	30,80
A/5C/AM	79,63	2904,23	28,46
A/5C/AM/P	69,27	2100,00	51,93



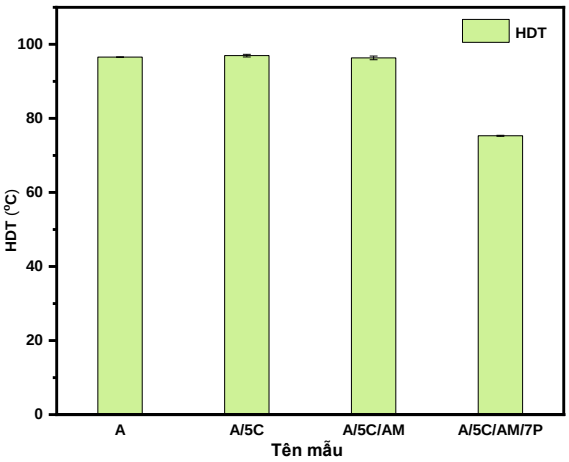
Hình 2: Kết quả phân tích độ bền uốn (MPa) và modulus uốn (MPa) của vật liệu composite

Khi sử dụng thêm AM đóng vai trò là chất tương hợp giữa nền ABS và CE, từ đó làm tăng cường liên kết giữa ABS và CE. Tuy nhiên, AM chỉ giúp cải thiện liên kết giữa hai pha hiện có, nó không được đưa vào như một pha mềm dẻo giúp hấp thu năng lượng nên giá trị độ bền va đập giảm còn 28,46 kJ/m^2. Khi sử dụng PBT, với vai trò là chất tăng cường va đập, mẫu vật liệu composite có giá trị độ bền va đập tăng lên 51,93 kJ/m^2. Đồng thời độ bền uốn giảm (69,27 MPa), modulus uốn giảm (2100 MPa).

Với đặc tính vốn mềm dẻo, PBT hoạt động như những điểm tập trung ứng suất, hấp thu một phần năng lượng, phân tán lực, từ đó làm cho vật liệu composite có thể hấp thu được nhiều năng lượng hơn trước khi mẫu bị phá hủy hoàn toàn. Mặc dù độ bền và modulus uốn giảm nhưng vẫn nằm trong khoảng giá trị có thể được ứng dụng làm vật liệu linh kiện xe hơi.



Hình 3: Kết quả phân tích độ bền va đập của vật liệu composite



Hình 4: Kết quả phân tích HDT của vật liệu composite

Kết quả phân tích nhiệt HDT

Kết quả so sánh giá trị HDT của vật liệu composite so với ABS nguyên sinh được thể hiện ở Hình 4. Kết quả cho thấy không có sự khác biệt lớn cho đến khi bổ sung PBT vào mẫu vật liệu composite. Cụ thể giá trị HDT lần lượt là ABS (96,6 ^{o}C), A/5C (96,9 ^{o}C), A/5C/AM (96,4 ^{o}C) và A/5C/AM/P (75,3 ^{o}C).

Điều này có thể được giải thích rằng giá trị HDT phụ thuộc chủ yếu vào pha nền ABS, CE được sử dụng với hàm lượng thấp, khả năng chịu nhiệt dưới tải trọng của toàn bộ vật liệu vẫn phụ thuộc vào pha nền ABS. Khi sử dụng PBT sẽ làm giảm độ cứng tổng thể của vật liệu, từ đó làm cho vật liệu dễ biến dạng nhiệt hơn dưới tải trọng ở một nhiệt độ nhất định so với ABS nguyên sinh.

KẾT LUẬN

Kết quả nghiên cứu đã chỉ ra rằng cellulose este hóa mang lại hiệu quả trong việc sử dụng tạo vật liệu composite thân thiện với môi trường khi kết hợp với nhựa kỹ thuật ABS, đồng thời có sử dụng chất tăng cường va đập PBT. Vật liệu composite được chế tạo bằng phương pháp trộn nóng chảy đơn giản. Giá trị độ bền va đập được cải thiện từ 47,40 kJ/m^2 (ABS nguyên sinh) lên 51,93 kJ/m^2. Mặc dù giá trị độ bền uốn và modulus uốn lần lượt giảm từ 78,93 MPa, 2440,52 MPa (ABS nguyên sinh) xuống còn 69,27 MPa, 2100 MPa (A/5C/AM/P) nhưng giá trị vẫn nằm trong khoảng có thể được ứng dụng làm vật liệu linh kiện xe hơi hay các ứng dụng yêu cầu về độ bền thấp hơn.

Lời cảm ơn: Công trình này được thực hiện với sự hỗ trợ về trang biết bị của Phòng thí nghiệm Cơ sở Khoa học Vật liệu, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên - ĐHQG HCM.

Tài liệu tham khảo

1. I. Baker, Fifty Materials That Make the World, Springer Nature, Cham (2018).
2. S.V. Joshi, L.T. Drzal, A.K. Mohanty, S. Arora, Composite Part A: Applized Sciene and Manufacturing, 35, 3 (2004).
3. S. Hashemi, eXPRESS Polymer Letters, 2 (2008).
4. G. Ozkoc, G. Bayram, E. Bayramli, Polymer Composites, 26, 6 (2005).
5. P. Wambua, J. Ivens, I. Verpoest, Composites Science and Technology, 63, 9 (2003).
6. J.K. Pandey, S.H. Ahn, C.S. Lee, A.K. Mohanty, M. Misra, Macro Molecular Materials and Engineering, 295, 11 (2010).
7. P.H.F. Pereira, M. Freitas, M.O.H. Cioffi, K.C.C.C. Benini, A.C. Milanese, H.C.J. Voorwald, D. R. Mulinari, Pollímeros: Ciência a Tecnologia, 25, 1 (2015).
8. K.J. Edgar, C.M. Buchanan, J.S. Debenham, P.A. Rundquist, B.D. Seiler, M.C. Shelton, D. Tindall, Progress in Polymer Science, 26, 9, 1605-1688 (2001).

ẢNH HƯỞNG CỦA NỒNG ĐỘ Nb LÊN CẤU TRÚC VÀ TÍNH CHẤT NHIỆT ĐIỆN CỦA HỢP KIM HEUSLER Nb-Co-Sb

Kiều Xuân Hậu[1,*], Nguyễn Huy Ngọc[1], Phạm Thị Thanh[1], Nguyễn Hải Yến[1], Nguyễn Mẫu Lâm[2], Dương Đình Thắng[2], Vũ Mạnh Quang[2], Nguyễn Văn Toàn[1], Lưu Tiến Hưng[3], Nguyễn Huy Dân[1]

[1]Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam,
Số 18 Hoàng Quốc Việt, Nghĩa Đô, Hà Nội
[2]Trường Đại học Sư phạm Hà Nội 2, Số 32 Nguyễn Văn Linh, Xuân Hòa, Vĩnh Phúc
[3]Trường Đại học Sư phạm, Trường Đại học Vinh, Số 182 Lê Duẩn, Thành phố Vinh, Nghệ An

*Email: haukx@ims.vast.ac.vn

Tóm tắt

Các hợp chất bán Heusler với cấu hình 18 điện tử hóa trị đang thu hút sự quan tâm nghiên cứu nhờ đặc tính bán dẫn và tiềm năng ứng dụng trong nhiệt điện ở nhiệt độ cao. Trong nghiên cứu này, ảnh hưởng của nồng độ Nb đến cấu trúc tinh thể và tính chất nhiệt điện của hệ $Nb_{1-x}CoSb$ (x = 0-0,35) được khảo sát. Các mẫu được chế tạo bằng phương pháp đúc cảm ứng và ủ nhiệt trong khoảng 150-400 °C với thời gian ủ 6 h. Phân tích nhiễu xạ tia X (XRD) cho thấy các mẫu chủ yếu kết tinh với cấu trúc bán Heusler NbCoSb. Kết quả đo hệ số Seebeck ở vùng nhiệt độ 50-120 ^oC chỉ ra rằng hệ số này của vật liệu tăng từ 44,4 lên 91,5 μVK^{-1} khi x tăng từ 0-0,3. Độ dẫn điện giảm từ $1,1\times10^5$ xuống $0,2\times10^5$ Sm^{-1} khi x tăng từ 0-0,35. Hệ số công suất PF tối ưu nhất đạt được ở mẫu x = 0,2 sau khi ủ nhiệt ở 200 °C trong 6 h với giá trị ~5,8 $\mu Wcm^{-1}K^{-2}$ ở 110 ^oC.

Từ khóa: Vật liệu nhiệt điện, hợp kim Heusler, hệ số Seebeck.

GIỚI THIỆU

Vật liệu nhiệt điện (Thermoelectric Materials-TE) là vật liệu có khả năng chuyển đổi trực tiếp nhiệt năng thành điện năng, mở ra tiềm năng ứng dụng trong các thiết bị điện tử và hệ thống năng lượng tái tạo [1, 2]. Hiệu suất nhiệt điện của vật liệu này được xác định bởi hệ số phẩm chất $ZT = S^2\sigma T/\kappa$, trong đó S, σ, κ và T lần lượt là hệ số Seebeck, độ dẫn điện, độ dẫn nhiệt và nhiệt độ tuyệt đối [1]. Bên cạnh đó, hiệu suất phát điện của vật liệu còn được đánh giá thông qua hệ số công suất $PF = S^2\sigma$. Để sử dụng vật liệu nhiệt điện trong các ứng dụng công nghiệp, việc đạt được giá trị ZT cao là rất quan trọng. Giá trị ZT cao đạt được khi hệ số Seebeck và độ dẫn điện cao nhưng độ dẫn nhiệt thấp [3, 4]. Trong số các vật liệu TE, hợp chất bán Heusler như NbFeSb, TiNiSn, VCoSb, NbCoSb,… đang được quan tâm nhờ tính ổn định ở nhiệt độ cao, độ bền cơ học và phẩm chất nhiệt điện tốt [5-8].

Một yếu tố quan trọng ảnh hưởng đến cấu trúc điện tử và tính chất vật lý của các hợp chất bán Heusler là số điện tử hóa trị tổng cộng (VEC). Các nghiên cứu chỉ ra rằng, các hợp chất bán Heusler có VEC = 18, mỗi ô mạng thường ổn định về mặt tinh thể và có khả năng mở rộng vùng cấm điện tử, từ đó mang lại tính chất bán dẫn tốt. Ngược lại, các hợp chất có VEC = 17 hoặc VEC = 19 có xu hướng hình thành pha khác hoặc làm yếu tương tác liên kết trong mạng tinh thể [9, 10]. Gần đây, L. Huang tìm ra vật liệu NbCoSb có VEC = 19 thể hiện phẩm chất nhiệt điện khá tốt và hệ số Seebeck (S) cực đại đạt ~ -110 μV/K ở 700 ^oC [11]. Sau đó, một số nghiên cứu đã chỉ ra rằng vật liệu NbCoSb có chứa các khuyết thiếu Nb, làm giảm VEC về gần 18, từ đó cải thiện đáng kể tính chất bán dẫn loại n và phẩm chất nhiệt điện [11-13]. K. Xia đã báo cáo rằng giá trị S đạt được là -200 μV/K ở 850 ^oC trong mẫu $Nb_{0,83}CoSb$, cao gấp khoảng hai lần so với giá trị S của mẫu NbCoSb danh định [13].

Trong nghiên cứu này, chúng tôi nghiên cứu một cách hệ thống ảnh hưởng của nồng độ Nb lên cấu trúc và tính chất nhiệt điện của hợp kim hệ $Nb_{1-x}CoSb$ (x = 0-0,35) được chế tạo bằng phương pháp đúc cảm ứng kết hợp với ủ nhiệt nhằm nâng cao hệ số PF của vật liệu.

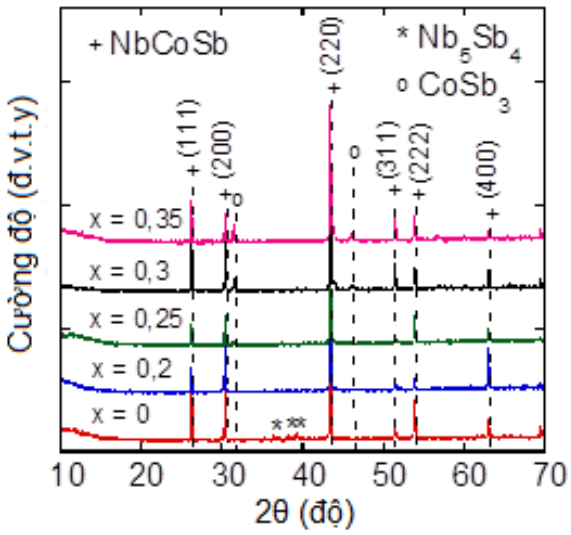
THỰC NGHIỆM

Các hợp kim với hợp phần $Nb_{1-x}CoSb$ (x = 0; 0,2; 0,25; 0,3 và 0,35) được chế tạo từ các nguyên tố Nb, Co và Sb với độ sạch cao (trên 99,9 %) với khối lượng m = 20 g bằng phương pháp đúc cảm ứng trong môi trường khí Ar. Sau đó, hợp kim khối được cắt thành các viên nhỏ với kích thước 4 × 4 × 15 mm rồi được ủ tại các nhiệt độ khác nhau trong khoảng 150-400 ^oC với thời gian 6 h trong môi trường khí Ar. Cấu trúc tinh thể của các mẫu được

phân tích bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD). Hệ số Seebeck, hệ số dẫn điện và hệ số công suất được đo trong khoảng nhiệt độ từ 50-120 ^{o}C.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Hình 1 biểu diễn giản đồ XRD của các mẫu $Nb_{1-x}CoSb$ (x = 0-0,35) được đo tại nhiệt độ phòng. Các đỉnh nhiễu xạ được xác định tương ứng với cấu trúc lập phương kiểu MgAgAs. Các mẫu đều tồn tại chủ yếu ở pha bán Heusler NbCoSb. Ngoài ra, mẫu x = 0 có sự xuất hiện của pha Nb_5Sb_4. Pha này biến mất khi nồng độ Nb giảm (x tăng). Mẫu x = 0,2 chỉ tồn tại duy nhất pha NbCoSb. Tuy nhiên, với các mẫu có sự khuyết thiếu của Nb nhiều hơn (x = 0,25-0,35) có sự xuất hiện của pha $CoSb_3$.



Hình 1. Giản đồ XRD của mẫu $Nb_{1-x}CoSb$ (x = 0-0,35)

Bảng 1: Hằng số mạng (a) và thể tích ô mạng (V) của mẫu $Nb_{1-x}CoSb$ (x = 0-0,35)

x	a (Å)	V (Å^3)
0	5,8889	204,222
0,2	5,8912	204,294
0,25	5,9021	205,379
0,3	5,9114	206,535
0,35	5,9201	207,556

Bảng 1 là kết quả tính hằng số mạng và thể tích ô đơn vị của mẫu $Nb_{1-x}CoSb$ (x = 0-0,35) từ dữ liệu XRD. Có thể thấy, khi nồng độ Nb giảm (x tăng), a tăng từ 5,8889-5,9201 Å và V tăng từ 204,222-207,556 Å^3. Điều này là do khi giảm Nb, một phần vị trí mạng bị khuyết hoặc không được lấp đầy hoàn toàn, làm suy yếu lực liên kết Nb-Sb và Nb-Co, dẫn đến giãn nở mạng tinh thể. Kết quả nghiên cứu này phù hợp với một số công bố khác [12, 13].

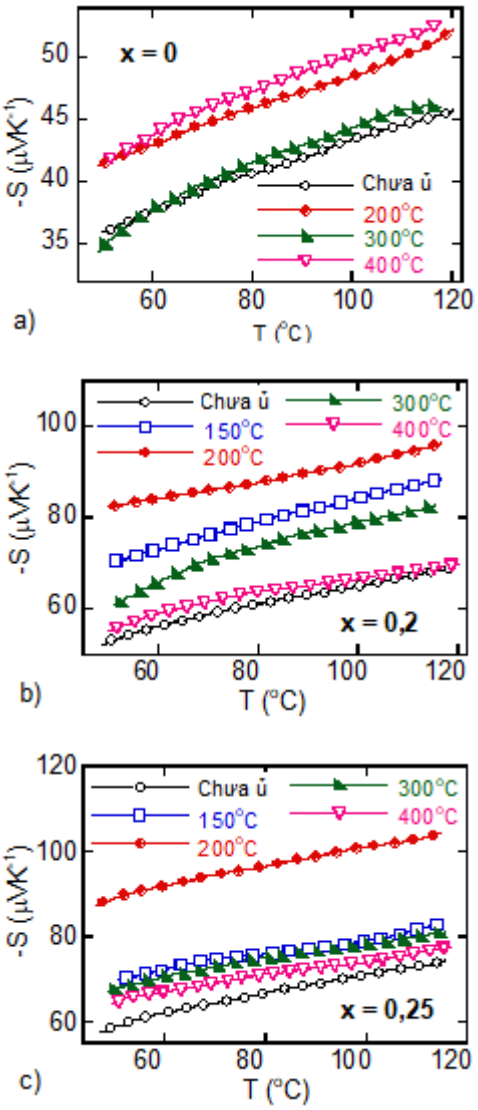
Hình 2 trình bày hệ số Seebeck (S) theo nhiệt độ (T) của các mẫu $Nb_{1-x}CoSb$ (x = 0-0,35) khi chưa ủ nhiệt và được ủ nhiệt ở 150 ^{o}C, 200 ^{o}C, 300 ^{o}C và 400 ^{o}C trong 6 h. Tất các mẫu đều có giá trị S âm cho thấy vật liệu thể hiện đặc tính bán dẫn loại n. Trong khoảng nhiệt độ từ 50-120 ^{o}C, S của các mẫu tăng gần như tuyến tính. Giá trị |S| ở 110 ^{o}C của các mẫu chưa ủ nhiệt tăng lên đáng kể từ 44,4-91,5 μVK^{-1} khi x tăng từ 0-0,3, sau đó lại giảm nhẹ xuống 78,7 μVK^{-1} khi x tăng lên 0,35. Như vậy, việc thay thế Nb ở một nồng độ tối ưu có thể cải thiện đáng kể tính chất nhiệt điện của vật liệu. Tuy nhiên, việc pha tạp quá mức có thể dẫn đến sự hình thành các pha phụ hoặc làm thay đổi cấu trúc tinh thể, dẫn đến giảm hệ số Seebeck. Các giá trị S của hệ hợp kim này có thể so sánh với kết quả nghiên cứu trên các hợp kim khác như $Nb_{0,83}CoSb$ (|S| ~ 100 μVK^{-1} ở 127 ^{o}C) [12], $Nb_{0,8}CoSb$ (|S| ~ 80 μVK^{-1} ở 127 ^{o}C) [8], $NbCo_{1,3}Sb$ (|S| ~ 85 μVK^{-1} ở 127 ^{o}C) [11].

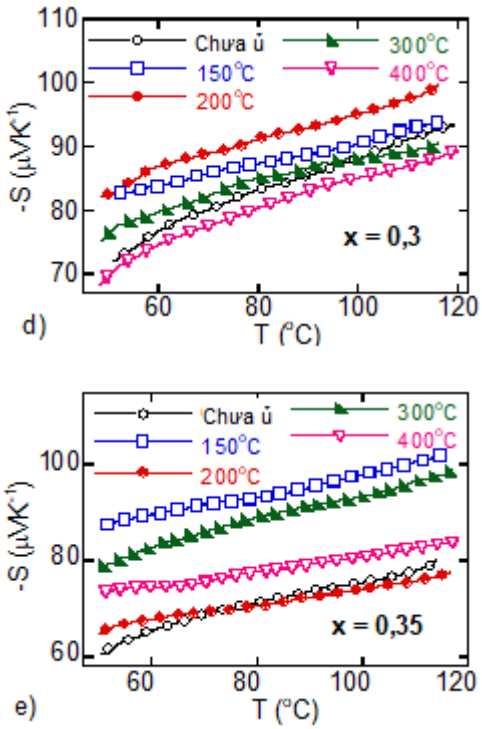
Nhiệt độ ủ có ảnh hưởng rất rõ đến S của hợp kim. Ở 150 °C và 200 °C, giá trị S của hầu hết các mẫu đều tăng so với khi chưa ủ. Đặc biệt, khi ủ nhiệt ở 200 ^{o}C, giá trị S được cải thiện rõ rệt nhất. Mẫu với x = 0,25 đạt giá trị |S| cao nhất ~105,5 μVK^{-1}. Có thể thấy quá trình ủ nhiệt ở nhiệt độ thấp đã làm giảm bớt các khuyết tật, tăng độ linh động hạt tải và cải thiện cấu trúc tinh thể. Khi nhiệt độ ủ tăng lên 300 °C và 400 °C, giá trị S ở hầu hết các mẫu đều thấp hơn so với khi ủ nhiệt ở 200 ^{o}C thậm chí thấp hơn cả mẫu chưa ủ ở một số mẫu. Sự suy giảm này có thể giải thích do quá trình khuếch tán nguyên tử mạnh ở nhiệt độ cao dẫn đến sự hình thành hoặc phát triển các pha phụ như $CoSb_3$ hoặc Nb_5Sb_4, làm tăng mật độ hạt tải và giảm độ bất đối xứng năng lượng của hệ.

Có thể nhận thấy sự kết hợp giữa thành phần hợp kim tối ưu (x = 0,2-0,3) và nhiệt độ ủ thích hợp (khoảng 200 °C trong 6 h) là điều kiện thuận lợi để đạt hệ số Seebeck cao nhất cho hệ $Nb_{1-x}CoSb$. Kết luận này có ý nghĩa quan trọng trong việc tối ưu hóa hiệu suất nhiệt điện của vật liệu.

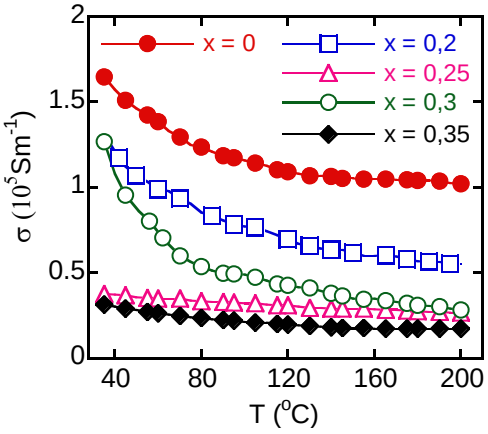
Các mẫu $Nb_{1-x}CoSb$ (x = 0-0,35) được ủ nhiệt ở 200 °C trong 6 h cho thấy S đạt giá trị tối ưu so với các điều kiện khác. Do đó, hệ mẫu này được lựa chọn để tiếp tục khảo sát độ dẫn điện và hệ số công suất, nhằm đánh giá tiềm năng ứng dụng nhiệt điện của vật liệu. Hình 3 thể hiện sự phụ thuộc của độ dẫn điện (σ) theo nhiệt độ (T) của các mẫu Nb_{1-}

$_x$CoSb (x = 0-0,35) được ủ nhiệt ở 200 °C trong 6 h. Tất cả các mẫu đều thể hiện xu hướng σ giảm khi nhiệt độ tăng đặc trưng cho vật liệu bán dẫn suy biến. Có thể thấy, tại 110 °C, σ giảm từ 1,1 × 10^5 xuống 0,2 × 10^5 Sm^{-1} khi x tăng từ 0 đến 0,35 (Bảng 2). Trong cấu trúc bán Heusler, trạng thái điện tử tối ưu thường đạt được khi VEC = 18. Nguyên tử Nb có 5 điện tử hóa trị, do đó khi giảm nồng độ Nb (tăng x) VEC của hệ giảm, làm dịch chuyển mức Fermi xa khỏi vùng năng lượng tối ưu cho dẫn điện. Việc giảm VEC kéo theo giảm mật độ hạt tải điện, đồng thời sự xuất hiện khuyết mạng Nb và tán xạ tạp chất làm giảm khả năng vận chuyển điện tích, từ đó σ giảm rõ rệt [12]. K. Xia và các cộng sự cũng khảo sát trên hệ hợp kim Nb_{1-x}CoSb (x = 0-0,2) và chỉ ra rằng giá trị σ ở 127 °C giảm từ đến 3,5×10^5 xuống 0,5 × 10^5 Sm^{-1} khi x tăng từ 0 đến 0,2 [12].





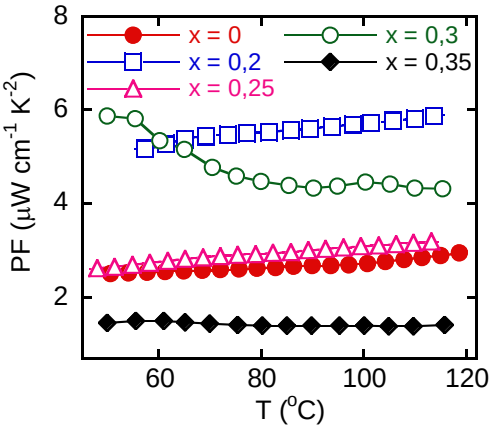
Hình 2. Hệ số Seebeck của mẫu Nb_{1-x}CoSb khi chưa ủ nhiệt và được ủ nhiệt ở 150-400 °C trong 6 h: x = 0 (a), x = 0,2 (b), x = 0,25 (c), x = 0,3 (d), x = 0,35 (e)



Hình 3. Hệ số dẫn điện của mẫu Nb_{1-x}CoSb (x = 0-0,35) được ủ nhiệt ở 200 °C trong 6 h

Hình 4 trình bày sự thay đổi của hệ số công suất (PF) theo nhiệt độ (T) của các mẫu Nb_{1-x}CoSb (x = 0-0,35 được ủ ở 200 °C trong 6 h. Kết quả chỉ ra rằng với mẫu x = 0; 0,2 và 0,25 đều có xu hướng PF tăng dần khi nhiệt độ tăng, chứng tỏ khả năng chuyển đổi nhiệt - điện của vật liệu được cải thiện ở nhiệt độ cao. Tuy nhiên, với mẫu x = 0,3 và 0,35 lại thể hiện PF giảm dần khi nhiệt độ tăng, cho thấy ở thành phần này, sự tăng nhiệt độ làm giảm tính chất nhiệt điện, có thể do sự thay đổi trong khuếch tán hạt tải. Đáng chú ý, PF cao nhất đạt được ở mẫu x = 0,2 với giá trị ~ 5,8 $\mu Wcm^{-1}K^{-2}$ ở 110 °C (Bảng 2).

Điều này chứng tỏ, nồng độ Nb có ảnh hưởng đáng kể đến việc tối ưu hóa cân bằng giữa σ và S, trong đó mức pha tạp x = 0,2 mang lại sự kết hợp tốt nhất để đạt PF cao. Kết quả này cũng phù hợp với kết quả của một số công bố trước đây trên vật liệu này [13, 14].



Hình 4. Hệ số công suất của mẫu $Nb_{1-x}CoSb$ (x = 0-0,35) được ủ nhiệt ở 200 °C trong 6 h

Bảng 2: Hệ số Seebeck (S), hệ số dẫn điện (σ) và hệ số công suất (PF) ở nhiệt độ T = 110 °C của mẫu $Nb_{1-x}CoSb$ (x = 0-0,35) được ủ nhiệt ở 200 °C trong 6 h

x	S (μVK^{-1})	σ x 10^5 (Sm^{-1})	PF ($\mu Wcm^{-1} K^{-2}$)
0	50,2	1,1	2,87
0,2	94,4	0,78	5,83
0,25	105,5	0,36	3,1
0,3	97,3	0,45	4,35
0,35	76,7	0,2	1,38

KẾT LUẬN

Ảnh hưởng của nồng độ Nb lên cấu trúc và tính chất của vật liệu nhiệt điện $Nb_{1-x}CoSb$ (x = 0-0,35) đã được nghiên cứu. Tất cả các mẫu đều kết tinh chủ yếu ở pha bán Heusler NbCoSb, ngoài ra còn xuất hiện pha phụ như Nb_5Sb_4 (x = 0) và $CoSb_3$ (x ≥ 0,25). Các mẫu đều thể hiện đặc trưng dẫn điện loại n và hệ số Seebeck tăng từ 44,4 lên 91,5 μVK^{-1} ở 110°C khi x tăng từ 0 đến 0,3. Quá trình ủ ở 200 °C trong 6 h cũng cải thiện S đáng kể. Độ dẫn điện σ giảm từ 1,1 × 10^5 xuống 0,2 × 10^5 Sm^{-1} khi x tăng từ 0 đến 0,35. Hệ số công suất tối ưu nhất đạt được ở mẫu x = 0,2 khi ủ 200 °C trong 6 h với PF ~5,83 $\mu Wcm^{-1}K^{-2}$ ở 110 °C.

Lời cảm ơn

Công trình này được thực hiện với sự hỗ trợ kinh phí của đề tài khoa học và công nghệ cấp Quốc gia, mã số KC.02.06/21-30.

Tài liệu tham khảo

1. R. Vullers, R. van Schaijk, I. Doms, C. Van Hoof, R. Mertens, Solid State Electron, 53, 684-693 (2009).
2. G.J. Snyder, Energy Harvesting Technology, 325-336 (2009).
3. H. Zhu, R. He, J. Mao, Q. Zhu, C. Li, J. Sun, Nature Communications, 9, 2497 (2018).
4. M. Gürth, G. Rogl, V.V. Romaka, A. Grytsiv, E. Bauer, P. Rogl, Acta Materialia, 210-222 (2016).
5. W. Silpawilawan, K. Kurosaki, Y. Ohishi, H. Muta, S. Yamanaka, Journal of Materials Chemistry C, 5, 6677-6681 (2017).
6. J. Douglas, P. Chater, C. Brown, T. Pollock, R. Seshadri, Journal of Applied Physics, 116, 163514 (2014).
7. H. Zhang, Y. Wang, L. Huang, S. Chen, H. Dahal, D. Wang, Z. Ren, Journal of Alloys and Compounds, 654, 321-326 (2016).
8. W.G. Zeier, S. Anand, L. Huang, P. He, H. Zhang, Z. Ren, C. Wolverton, G. Snyder, Chemistry of Materials Journal, 29, 1210-1217 (2017).
9. T. Graf, C. Felser, S. Parkin, Progress in Solid State Chemistry, 39, 1 (2011).
10. D. Jung, H. J. Koo, M. H. Whangbo, Journal of Molecular Structure: THEOCHEM, 527, 113 (2000).
11. L. Huang, R. He, S. Chen, H. Zhang, K. Dahal, H. Zhou, H. Wang, Q. Zhang, Z. Ren, Materials Research Bulletin, 70, 773-778 (2015).
12. K. Xia, Y. Liu, S. Anand, G. Jeffrey Snyder, J. Xin, J. Yu, X. Zhao, T. Zhu, Advanced Functional Materials, 28, 1705845 (2018).
13. X. Li, Z. Li, S. Duan, D. Qin, Q. Wang, C. Chen, S. Li, F. Cao J. Mao, C. Wang, J. Sui, X.Liu, Q. Zhang, Acta Materialia, 228, 117736 (2022).
14. J. Oh, H. Lee, S. Yi, Journal of Non-Crystalline Solids, 624, 122729 (2024).

FACILE FABRICATION OF $BiVO_4$/ NICO-LAYERED DOUBLE HYDROXIDE PHOTOANODE FOR EFFICIENT WATER OXIDATION

Nguyen Duc San[1,2], Nguyen Minh Doan[2], Vi Hoang Anh[2], Nguyen Tuan Canh[2], Pham Duy Long[1,*]

[1]Institute of Materials Science, Vietnam Academy of Science and Technology
[2]Faculty of Engineering Physics and Nanotechnology, VNU University of Engineering and Technology

*Email: ndsannn@gmail.com

Abstract:

Solar-driven hydrogen production via photoelectrochemical (PEC) water splitting is a promising route toward sustainable and clean energy conversion. Bismuth vanadate ($BiVO_4$) has emerged as a promising photoanode material owing to its visible-light absorption and chemical stability. However, its practical photoconversion efficiency remains considerably low due to sluggish oxidation kinetics, photocorrosion, low electronic conductivity, and short carrier diffusion length. To address these limitations, recent research has explored various strategies, such as forming heterojunctions with compatible materials. In this work, we adopted a simple hotplate-assisted solution synthesis and electrochemical deposition process to prepare an FTO/$BiVO_4$/NiCo-LDH photoanode. This heterostructure photoanode achieves a photocurrent of 2.5 mA/cm^2 at 1.23 V vs. RHE under simulated solar light (AM 1.5G, 100 mW/cm^2), significantly outperforming pristine $BiVO_4$. The enhanced photocurrent results from the synergistic effects of NiCo-LDH, which acts as an efficient oxygen evolution reaction (OER) cocatalyst. Specifically, NiCo-LDH improves surface reaction kinetics and reduces surface charge recombination, thereby boosting overall efficiency. Moreover, the nanostructure of the LDH layer enhances charge separation and facilitates interfacial charge transfer. Our study demonstrates the effectiveness of a straightforward, low-temperature fabrication strategy for constructing high-performance photoelectrodes. By integrating NiCo-LDH with $BiVO_4$, this approach not only enhances PEC water oxidation efficiency but also offers a scalable pathway for practical applications. This work contributes to the ongoing development of advanced photoelectrodes for solar fuel generation, paving the way for sustainable energy solutions.

Keywords: $BiVO_4$, Photoelectrochemical water splitting, NiCo-LDH, Heterojunction.

INTRODUCTION

Photoelectrochemical (PEC) water splitting is a promising approach for sustainable hydrogen production, addressing both energy and environmental challenges [1, 2]. Among candidate photoanode materials, $BiVO_4$ stands out due to its suitable bandgap (~2.4 eV), favorable band edge alignment, high stability in aqueous media, and earth abundance [3]. However, its practical performance remains limited by poor charge transport, sluggish surface kinetics, and severe charge recombination, resulting in photocurrent densities far below the theoretical maximum of 7.5 mA cm^{-2} under AM 1.5G illumination [4, 5].

To overcome these limitations, strategies such as morphology engineering [6], heterojunction formation [7], and elemental doping [8] have been explored. However, the water oxidation activity of $BiVO_4$ remains insufficient. Further improvement in surface reaction kinetics is therefore necessary, with particular emphasis on the integration of efficient oxygen evolution catalysts (OECs) [9]. Although noble-metal catalysts such as IrO_2 and RuO_2 can boost oxygen evolution, their cost and scarcity motivate the search for earth-abundant alternatives.

Layered double hydroxides (LDHs) have attracted wide attention as OECs for $BiVO_4$ photoanodes due to their layered structure, tunable composition, high surface area, abundant hydroxyl groups, and intrinsic electrochemical activity [10-13]. They are also readily synthesized and can be structurally tailored for a wide range of catalytic applications. Several studies have demonstrated the beneficial role of LDHs in enhancing PEC water oxidation. Yue et al. synthesized a CoAl-LDH/$BiVO_4$ photoanode via hydrothermal treatment followed by plasma activation. The resulting device achieved a photocurrent density of 3.5 mAcm^{-2} at 1.23 V vs. RHE, which is over three times higher than that of bare $BiVO_4$ [13]. Kang et al. fabricated a NiFe-LDH/MoO_x/$BiVO_4$ heterojunction using a green electrodeposition method. Their system delivered a photocurrent of 2.7 mAcm^{-2} and exhibited a 267 mV cathodic shift in onset potential, along with 95 % surface charge injection efficiency [10]. However, NiM-LDHs (M = Fe, Mn, Mo, Al, etc.) have been reported to suffer from structural and

interfacial instability under long-term operation, leading to loss of active-site contact. Incorporatingcobalt is a proven strategy to enhance the durability of Ni-based LDHs through Ni-Co synergistic effects [14].

In this work, we report the fabrication of a $BiVO_4$/NiCo-LDH heterojunction photoanode via a simple hotplate-assisted solution synthesis followed by electrochemical deposition. This integrated strategy aims to simultaneously enhance bulk charge transport and surface water oxidation kinetics by leveraging the complementary properties of $BiVO_4$ and NiCo-LDH. A schematic illustration of the photoanode structure and charge carrier pathways under illumination is presented in Fig. 1. This study demonstrates the effectiveness of a cost-effective and scalable fabrication route for developing high-performance photoanodes, offering valuable insights into the rational design of functional interfaces for solar-driven water splitting.

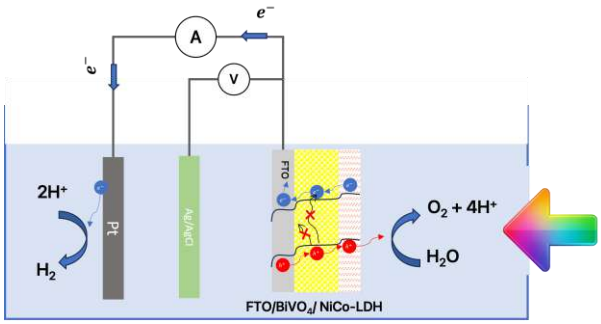


Fig. 1: Schematic of the three-electrode PEC setup and charge carrier flow during water splitting using the $BiVO_4$/NiCo-LDH photoanode

EXPERIMENTAL

Preparation of $BiVO_4$ Films

$BiVO_4$ thin films were prepared via a hotplate-assisted solution process. Bismuth oxide and vanadium(V) oxide were separately dissolved in nitric acid solutions of 1.8 M and 0.8 M, respectively, to prepare 0.088 M Bi^{3+} and V^{5+} stock solutions. The Bi^{3+} solution was then diluted with deionized water (1:6.5, v/v), stirred for 3 min, and then mixed with the V^{5+} solution to obtain a precursor solution of Bi^{3+}:V^{5+} = 1:1.

Fluorine-doped tin oxide (FTO, 15 Ω/sq) glass substrates were sequentially cleaned by ultrasonication in acetone, ethanol, and deionized water. After drying, the substrates were placed flat on the bottom of a glass beaker containing the precursor solution. The beaker was then heated on a hotplate set to 120 °C for 15 min (note: this is the surface temperature of the hotplate; the solution temperature was ~58 °C at the end of the process).

After deposition, the samples were rinsed with deionized water, dried under ambient conditions, and annealed at 450 °C for 2 h in air (ramp rate: 5 °C/min). Finally, a second rinsing was carried out to remove any loosely attached particles.

Deposition of NiCo-LDH Layer

NiCo-LDH was deposited onto the $BiVO_4$ films by cathodic electrodeposition using a three-electrode system controlled by an Autolab potentiostat. The electrolyte solution consisted of 6 mM nickel(II) nitrate hexahydrate and 0.1 M cobalt(II) nitrate hexahydrate in deionized water. Electrodeposition was conducted at -0.5 V vs. Ag/AgCl for 1200 s at room temperature. After deposition, the electrodes were rinsed thoroughly with deionized water and dried in air.

PEC Measurements:

Photoelectrochemical measurements were carried out in a standard three-electrode system using a Pt counter electrode and an Ag/AgCl reference electrode. Illumination was provided by a 100 W xenon lamp with an AM 1.5G filter, calibrated to 100 mW cm^{-2} using a Newport Oriel 91150V photodetector. The electrolyte was 0.1 M sodium phosphate buffer (pH 7).

RESULTS AND DISCUSSION

Structure and morphology

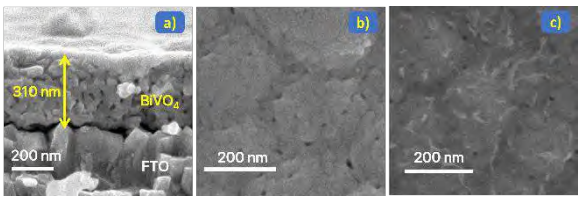


Fig. 2: SEM images of $BiVO_4$-based photoanodes: (a) Cross-section (~310 nm); (b) Surface of pristine $BiVO_4$; (c) Surface after NiCo-LDH deposition

Fig. 2 displays the SEM images of the fabricated photoanodes. The cross-sectional view (Fig. 2a) shows a ~310 nm-thick $BiVO_4$ layer uniformly coated on the FTO substrate. Both cross-sectional and top-view images (Figs. 2a and 2b) reveal the presence of nanoscale pores formed during the solution-based deposition, which can improve electrolyte penetration and increase the active

surface area. After electrodeposition (Fig. 2c), a conformal layer of NiCo-LDH nanosheets uniformly covers the $BiVO_4$ surface. This nanostructured morphology increases surface roughness, which can facilitate charge separation and accelerate surface water oxidation kinetics.

Fig. 3 shows the XRD patterns of FTO/$BiVO_4$ and FTO/$BiVO_4$/NiCo-LDH electrodes. All diffraction peaks correspond to the monoclinic scheelite phase of $BiVO_4$, indicating good crystallinity and the absence of secondary phases. The similarity between the two patterns confirms that the electrodeposition of NiCo-LDH does not affect the crystal structure of $BiVO_4$. No discernible peaks corresponding to NiCo-LDH are observed, which can be attributed to its amorphous nature and low thickness.

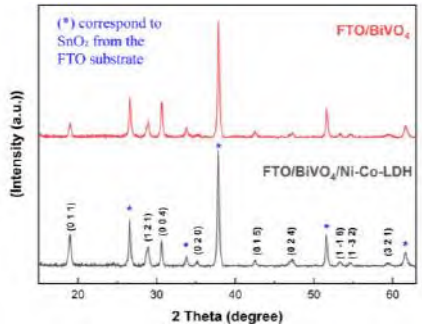


Fig. 3: XRD patterns of FTO/$BiVO_4$ and FTO/$BiVO_4$/NiCo-LDH photoanodes

Optical Absorption and Bandgap Analysis

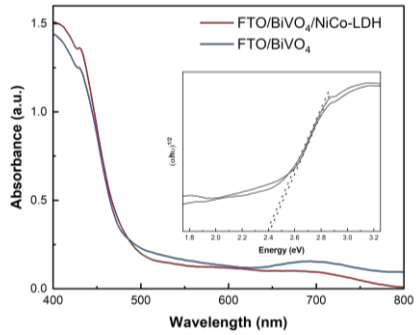


Fig.4 : UV-Vis absorption spectra and corresponding Tauc plots of FTO/$BiVO_4$ and FTO/$BiVO_4$/NiCo-LDH photoanodes

Fig. 4 shows the UV-Vis absorption spectra and corresponding Tauc plots of the pristine and NiCo-LDH-modified $BiVO_4$ photoanodes. Both samples exhibit an absorption edge near 500 nm, corresponding to an optical bandgap of approximately 2.4 eV, which is characteristic of monoclinic $BiVO_4$. After NiCo-LDH deposition, the light absorption profile remains largely unchanged, indicating that the LDH layer exerts minimal influence on the optical properties of the underlying $BiVO_4$ film.

PEC Performance of the Photoanodes

Fig. 5 illustrates the photoelectrochemical (PEC) performance of the FTO/$BiVO_4$ and FTO/$BiVO_4$/NiCo-LDH photoanodes under AM 1.5G illumination. As shown in Fig. 5a, the introduction of NiCo-LDH significantly enhances the photocurrent density, reaching approximately 2.5 $mAcm^{-2}$ at 1.23 V versus RHE, which is 2.5 times higher than that of pristine $BiVO_4$. A cathodic shift of about 0.23 V in the onset potential also indicates improved interfacial charge transfer.

The applied bias photon-to-current efficiency (ABPE) was calculated using the following equation:

$$ABPE(\%) = \frac{J \times (1.23 - |V_{bias}|)}{P_{light}} \times 100\%$$

where: J is the photocurrent density ($mAcm^{-2}$), V_{bias} is the applied potential versus RHE (V), and P_{light} is the incident light power density (100 $mWcm^{-2}$ under AM 1.5G conditions).

As illustrated in Fig. 5b, the ABPE of the NiCo-LDH-modified electrode reaches ~0.65 %, nearly triple that of $BiVO_4$ (~0.23 %). These enhancements underscore the effectiveness of the LDH layer in facilitating charge separation and accelerating surface water oxidation.

Interfacial charge transfer and carrier dynamics

Fig. 6 presents the interfacial and photoresponse characteristics of $BiVO_4$-based photoanodes. The $BiVO_4$/NiCo-LDH electrode shows significantly higher IPCE values across the spectrum (Fig. 6a), while maintaining a similar cutoff wavelength (~520 nm). This suggests that the enhanced PEC performance originates mainly from improved charge separation and interfacial charge transfer, rather than extended light absorption.

As shown in Fig. 6b, the $BiVO_4$/NiCo-LDH electrode exhibits a stronger and more rapid transient photocurrent response compared to pristine $BiVO_4$. The faster photo-switching behavior indicates improved charge separation and more efficient interfacial hole transfer. The stable current under illumination and sharp current drop upon light-off suggest reduced surface recombination and enhanced oxygen evolution kinetics, facilitated by the NiCo-LDH cocatalyst layer.

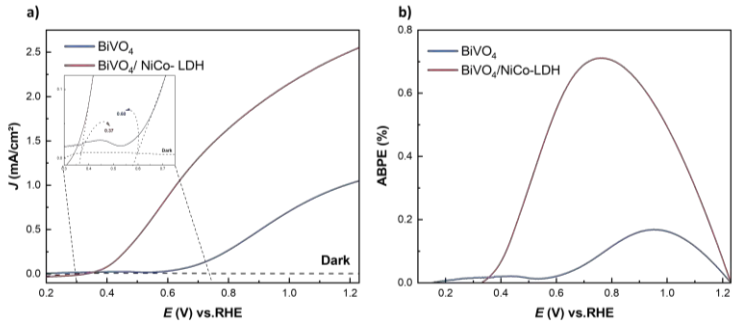


Fig. 5: Photoelectrochemical performance of $BiVO_4$-based photoanodes: (a) J-V curves; (b) ABPE plot

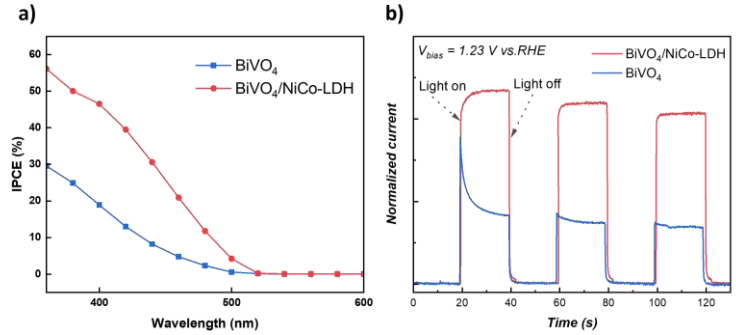


Fig. 6: Optical and interfacial properties of $BiVO_4$-based photoanodes: (a) IPCE spectra; (b) Transient photocurrent at 1.23 V vs. RHE

CONCLUSION

In summary, a $BiVO_4$/NiCo-LDH heterojunction photoanode was fabricated via a simple and scalable solution-based synthesis followed by electrochemical deposition. Incorporating NiCo-LDH nanosheets significantly enhanced the PEC performance by promoting surface water oxidation and suppressing interfacial charge recombination. The heterojunction electrode achieved a photocurrent density of 2.5 $mAcm^{-2}$ at 1.23 V vs. RHE, together with a cathodic onset potential shift of ~0.23 V. Notably, the applied bias photon-to-current efficiency (ABPE) increased from 0.23% for pristine $BiVO_4$ to 0.65 % for the NiCo-LDH-modified electrode. These findings highlight the crucial role of NiCo-LDH as an efficient cocatalyst and provide valuable insights for the rational design of high-performance $BiVO_4$-based photoelectrodes in solar water splitting applications.

Acknowledgement: Financial support from the Vietnam Academy of Science and Technology (VAST) within the project NVCC04.02/25-25.

References

1. C. Anand et al., Int. J. Hydrogen Energy, 111, 319-341 (2025).
2. A. Raveendran et al., RSC Adv., 13, 3843-3876, (2023).
3. D. Chen et al., Energy Fuels, 36, 9932-9949 (2022).
4. C. Zachäus et al., Chem. Sci., 8, 3712-3719 (2017).
5. S.S. Kalanur et al., J. Energy Chem., 68, 612-623 (2022).
6. P. Mohan et al., Hybrid Adv., 4, 100102 (2023).
7. R. Wang et al., J. Mater. Chem. A, 6, 12956-12961 (2018).
8. X. Wu et al., Adv. Powder Mater., 3, 100234 (2024).
9. M. Kumar et al., NPG Asia Mater., 14, 88 (2022).
10. B. Kang et al., J. Colloid Interface Sci., 626, 146-155 (2022).
11. A.A. Altalhi et al., Energy Adv., 3, 2136-2151 (2024).
12. I. Gualandi et al., Electrochim. Acta, 152, 75-83 (2015).
13. P. Yue et al., Appl. Catal. B, 286, 119875 (2021).
14. M. Wang et al., J. Alloys Compd., 903, 163926 (2022).

CẤU TRÚC VÀ CÁC TÍNH CHẤT NHIỆT ĐIỆN CỦA HỢP KIM BÁN HEUSLER Ti-Zr-Ni-Sn-Te

Nguyễn Hải Yến[1,*], Nguyễn Huy Ngọc[1], Kiều Xuân Hậu[1], Phạm Thị Thanh[1], Lương Văn Đương[1], Vũ Mạnh Quang[2], Dương Đình Thắng[2], Nguyễn Mẫu Lâm[2], Nguyễn Huy Dân[1]

[1]Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, Số 18 Hoàng Quốc Việt, Nghĩa Đô, Hà Nội
[2]Trường Đại học Sư phạm Hà Nội 2, Số 32 Nguyễn Văn Linh, Xuân Hòa, Phú Thọ

*Email: yennh@ims.vast.ac.vn

Tóm tắt:

Hệ hợp kim bán Heusler $Ti_{0,5}Zr_{0,5}NiSn_{1-x}Te_x$ (x = 0; 0,03; 0,06) đã được chế tạo bằng phương pháp phun băng nguội nhanh ở các tốc độ 10 ms^{-1} và 40 ms^{-1}, sau đó nghiền cơ năng lượng cao trong 4 h và thiêu kết xung điện plasma (SPS) tại 750 ^oC trong 10 phút dưới áp suất 60 MPa. Phân tích nhiễu xạ tia X (XRD) xác định pha chủ yếu là bán Heusler NiSnZr với cấu trúc tinh thể $C1_b$, cùng một lượng nhỏ pha phụ $SnTi_3$. Các mẫu thể hiện đặc tính bán dẫn loại n, trong đó mẫu pha tạp Te với x = 0,03 đạt giá trị tối ưu với hệ số Seebeck khoảng -40 μVK^{-1} và hệ số công suất ~2,5 $\mu Wcm^{-1}K^{-2}$. Kết quả này chứng tỏ việc tối ưu hóa thành phần Te, tốc độ phun băng và thiêu kết SPS có thể cải thiện đáng kể hiệu suất nhiệt điện của hợp kim Ti-Zr-Ni-Sn-Te.

Từ khóa: Vật liệu nhiệt điện, hợp kim bán Heusler, hệ số Seebeck, phun băng nguội nhanh, thiêu kết xung điện plasma.

GIỚI THIỆU

Vật liệu nhiệt điện (TE), như một vật liệu năng lượng mới có khả năng chuyển đổi trực tiếp năng lượng nhiệt thành năng lượng điện, ngày càng thu hút được sự chú ý trong lĩnh vực thu hồi nhiệt thải [1-10]. Khi có sự chênh lệch nhiệt độ ở hai đầu của vật liệu TE, một lực điện động nhiệt được tạo ra bên trong vật liệu, do đó đạt được sự chuyển đổi năng lượng nhiệt thành năng lượng điện [6-10]. Trong số các vật liệu TE, hợp kim bán Heusler (HH) loại XNiSn (X = Ti, Zr, Hf) nổi bật nhờ độ dẫn điện cao, độ ổn định nhiệt tốt và khả năng điều chỉnh linh hoạt cấu trúc vùng năng lượng thông qua việc pha tạp [4]. Các hệ đa thành phần như (Ti,Zr,Hf)NiSn đã đạt hệ số phẩm chất nhiệt điện ZT ≈ 1,5 và hệ số công suất PF ≈ 4 $\mu Wcm^{-1}K^{-2}$ ở 477 ^oC khi tối ưu đồng thời vi cấu trúc và thành phần [5]. Việc thay Ti vào vị trí Zr giúp tăng tán xạ phonon và giảm độ dẫn nhiệt mạng, trong khi pha tạp Te trên vị trí Sn có thể điều chỉnh nồng độ hạt tải và tăng hệ số Seebeck [6].

Để đồng thời giảm kích thước hạt và duy trì độ kết khối cao, phương pháp phun băng nguội nhanh kết hợp thiêu kết xung điện plasma (SPS) đã chứng minh được hiệu quả trong tạo cấu trúc hạt mịn và giảm độ dẫn nhiệt mạng [7]. Các nghiên cứu gần đây cho thấy hợp kim HH pha tạp Sb chế tạo theo phương pháp này có thể đạt ZT ≈ 1,5 tại 527 ^oC với độ dẫn nhiệt $\kappa \approx 2$ WmK^{-1} [8].

Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã khảo sát cấu trúc và tính chất nhiệt điện của hợp kim $Ti_{0,5}Zr_{0,5}NiSn_{1-x}Te_x$ (x = 0; 0,03 và 0,06). Việc pha thêm Te vào hợp kim nhằm điều chỉnh hệ số Seebeck, độ dẫn nhiệt và độ dẫn điện. Hợp kim được chế tạo bằng phương pháp phun băng nguội nhanh, sau đó nghiền cơ năng lượng cao và thiêu kết SPS.

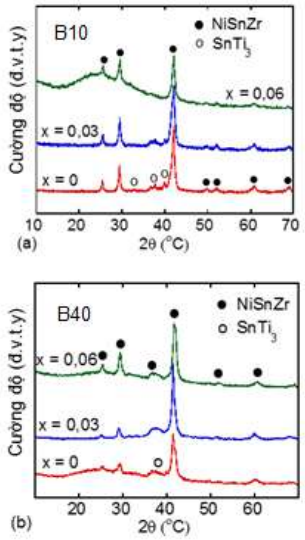
THỰC NGHIỆM

Hợp kim $Ti_{0,5}Zr_{0,5}NiSn_{1-x}Te_x$ (x = 0; 0,03 và 0,06) được chế tạo từ các nguyên tố tinh khiết (độ sạch ≥ 99,9 %). Các mẫu được nấu luyện trong lò hồ quang trong môi trường khí Ar. Hợp kim sau khi nấu sẽ được tạo thành băng bằng phương pháp phun băng nguội nhanh với hai tốc độ dài của trống quay là 10 ms^{-1} và 40 ms^{-1}, nhằm kiểm soát mức độ tinh thể hóa và kích thước hạt. Sau đó, các băng hợp kim được nghiền thành bột mịn trên thiết bị nghiền cơ năng lượng cao (NCNLC) trong 4 h. Cuối cùng, các mẫu bột được thiêu kết SPS ở nhiệt độ 750 °C trong 10 phút, dưới áp suất 60 MPa trong môi trường chân không. Mục tiêu của quá trình SPS là tạo ra mẫu khối với độ kết khối cao và vi cấu trúc ổn định. Cấu trúc của hợp kim được phân tích bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) và ảnh hiển vi

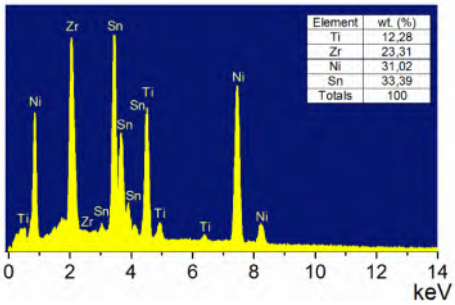
điện tử (SEM). Hệ số Seebeck, độ dẫn điện và hệ số công suất được đo trong vùng nhiệt độ từ 30-200 ^{o}C.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Hình 1 trình bày giản đồ XRD của các băng hợp kim $Ti_{0,5}Ni_{0,5}ZrSn_{1-x}Te_x$ (x = 0; 0,03 và 0,06) được phun băng ở các tốc độ khác nhau v = 10 ms^{-1} (B10) và 40 ms^{-1} (B40). Kết quả phân tích cấu trúc biểu thị tất cả các mẫu đều hình thành pha chính HH NiSnZr với cấu trúc $C1_b$. Bên cạnh pha chính HH, một số đỉnh nhiễu xạ đặc trưng cho pha $SnTi_3$ cũng được quan sát thấy. So sánh giữa hai tốc độ nguội cho thấy, ở mẫu B40, số lượng và cường độ các đỉnh pha phụ $SnTi_3$ giảm rõ rệt so với mẫu B10. Ngoài ra, sự tăng hàm lượng Te từ x = 0 đến 0,06 làm giảm sự xuất hiện của các đỉnh $SnTi_3$ ở cả hai tốc độ, gợi ý rằng nguyên tố Te góp phần ổn định cấu trúc HH. Kết quả này cho thấy việc kết hợp tốc độ nguội và pha tạp Te là một hướng hiệu quả để nâng cao độ đơn pha HH, từ đó cải thiện các tính chất và hiệu suất nhiệt điện của vật liệu.

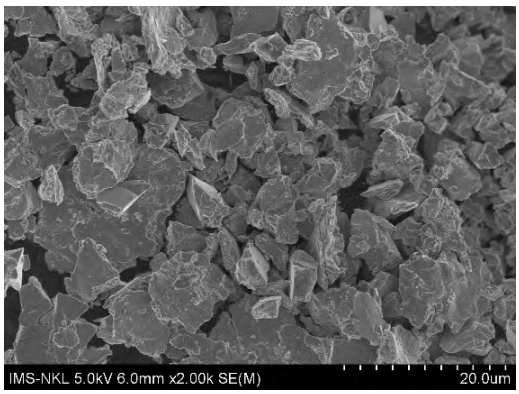


Hình 1: Giản đồ XRD của các mẫu hợp kim B10 (a) và B40 (b)



Hình 2: Ảnh EDX của mẫu đại diện $Ti_{0,5}Zr_{0,5}NiSn$ được nghiền cơ năng lượng cao trong 4 h

Hình 2 là ảnh phân tích phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX) của mẫu đại diện $Ti_{0,5}Zr_{0,5}NiSn$. Kết quả cho thấy sự xuất hiện của các đỉnh là tương ứng với các nguyên tố Ti, Ni, Zr và Sn. Thành phần phần trăm của các nguyên tố được tóm tắt trong bảng hiển thị ở góc trên bên phải của hình. Tỷ lệ phần trăm khối lượng nguyên tử thu được của các nguyên tố gần như tương đương với thành phần danh định của hợp kim.

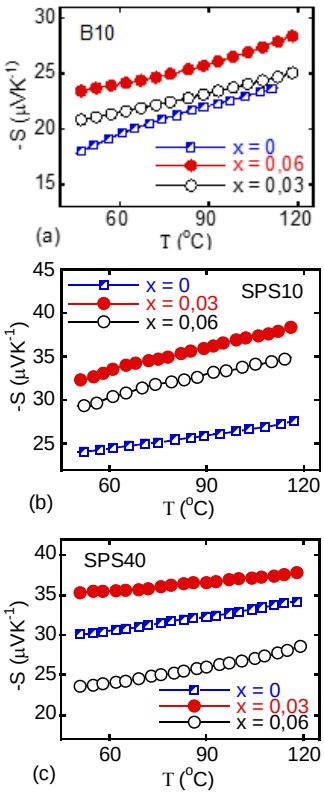


Hình 3: Ảnh SEM của mẫu đại diện $Ti_{0,5}Zr_{0,5}NiSn$ được nghiền cơ năng lượng cao trong 4 h

Các băng hợp kim được NCNLC trong thời gian 4 h để tạo thành các bột mịn. Quá trình này giúp giảm kích thước hạt xuống kích thước micromet, đồng thời tạo ra mật độ khuyết tật mạng và biên hạt cao, từ đó tăng cường tán xạ phonon, góp phần làm giảm độ dẫn nhiệt mạng - yếu tố quan trọng để cải thiện hệ số phẩm chất nhiệt điện. Hình 3 thể hiện ảnh SEM của mẫu $Ti_{0,5}Zr_{0,5}NiSn$. Các hạt thu được có kích thước nhỏ hơn 5 µm. Sau đó, các bột hợp kim được thiêu kết SPS ở 750 °C trong 10 phút dưới áp suất 60 MPa. Các mẫu khối thu được có mật độ khối dao động trong khoảng 6,5-7,1 gcm^{-3} (Bảng 1), tương ứng 87-95 % so với mật độ lý thuyết (~7,5 gcm^{-3}), cho thấy quá trình SPS đảm bảo kết khối tốt và hạn chế lỗ xốp.

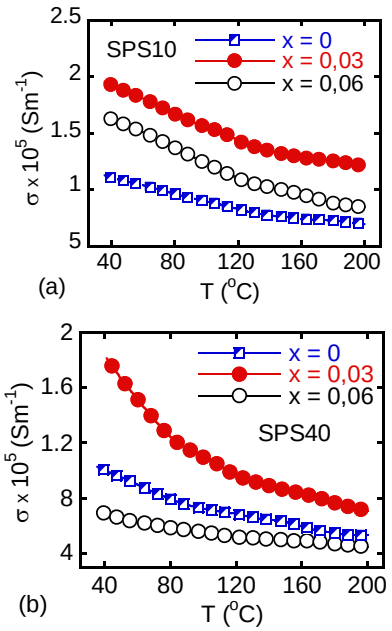
Hình 4 trình bày sự biến thiên của hệ số Seebeck (S) theo nhiệt độ của hợp kim $Ti_{0,5}Zr_{0,5}NiSn_{1-x}Te_x$: mẫu băng B10 (Hình 4a), các mẫu khối SPS được chế tạo từ băng hợp kim với v = 10 ms^{-1} (SPS10) (Hình 4b) và 40 ms^{-1} (SPS40) (Hình 4c). Tất cả các mẫu đều có giá trị S âm, khẳng định cơ chế dẫn điện loại n. Trong khoảng nhiệt độ 60-120 °C, |S| tăng gần như tuyến tính. Các băng hợp kim B10 chỉ đạt |S| khoảng 15-30 μVK^{-1} ở 100 °C (Hình 4a). Tuy nhiên, ở các mẫu SPS, giá trị |S| được cải thiện rõ rệt (Hình 4b, c). Đặc biệt, mẫu SPS10 pha tạp x = 0,03 (SPS10-3) đạt hệ số |S| cao nhất, ~40 μVK^{-1} ở 100 °C (Bảng 1), chứng tỏ mức pha tạp Te tối ưu kết hợp với tốc độ làm nguội phù hợp và thiêu kết

SPS đã giúp cải thiện đáng kể tính chất nhiệt điện. Ngược lại, pha tạp quá mức (x = 0,06) làm giảm |S|, có thể do tăng nồng độ điện tử làm giảm độ dốc hàm Fermi [1-3]. So sánh với các hệ bán Heusler khác như (Hf,Zr,Ti)NiSn pha tạp Sb (|S| ≈ 40-55 μVK^{-1} ở ~127 °C) hay (Zr,Hf)NiSn (|S| ≈ 30-60 μVK^{-1} trong vùng nhiệt độ 27-127 °C), giá trị |S| trong nghiên cứu này nằm trong cùng dải ở vùng nhiệt thấp, nhưng vẫn kém hơn một số hệ đã tối ưu ở nhiệt độ cao (|S| có thể đạt 100-200 μVK^{-1} ở 327-527 ^oC). Điều này gợi ý rằng việc điều chỉnh thêm thời gian nghiền và chế độ SPS, cùng với kiểm soát pha phụ như $SnTi_3$, là cần thiết để đạt hiệu quả điều chỉnh mật độ hạt tải tối ưu hơn.



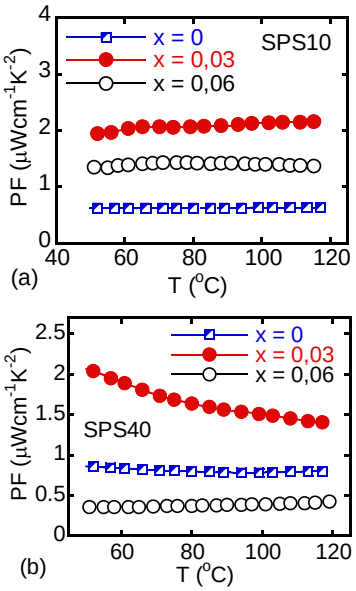
Hình 4: Sự phụ thuộc vào nhiệt độ của hệ số Seebeck của các mẫu hợp kim B10 (a), SPS10 (b) và SPS40 (c)

Hình 5 thể hiện sự phụ thuộc của hệ số dẫn điện σ vào nhiệt độ của các mẫu SPS10 và SPS40. Kết quả cho thấy σ giảm khi nhiệt độ tăng. Đây là đặc trưng của vật liệu bán dẫn suy biến, trong đó độ linh động điện tử giảm dần do tán xạ mạng [4-5]. Mẫu pha tạp Te với x = 0,03 cho σ cao nhất trên toàn dải nhiệt độ khảo sát. Điều này cho thấy pha tạp Te ở mức vừa phải có thể giúp tăng mật độ hạt tải, trong khi pha tạp quá mức làm gia tăng tán xạ tạp chất, làm giảm σ. Ngoài ra, các mẫu SPS10 có σ lớn hơn (Bảng 1). So sánh với các nghiên cứu trên mẫu hợp kim HH khác, xu hướng và giá trị σ của nghiên cứu này khá tương đồng. Ví dụ, Bae và cộng sự [7] khi khảo sát trên hệ hợp kim (Hf,Zr,Ti)$NiSn_{1-x}Sb_x$ cũng ghi nhận σ giảm theo nhiệt độ với giá trị khoảng 1-2×10^5 Sm^{-1} ở vùng 27-127 ^oC cho mẫu pha tạp tối ưu, gần với mức của mẫu x = 0,03 trong nghiên cứu này. Tương tự, Yu và cộng sự [10], với hệ hợp kim (Zr,Hf)NiSn cũng báo cáo σ trong khoảng 0,8-1,8×10^5 Sm^{-1} ở 27-127 ^oC. Những so sánh này cho thấy kết quả độ dẫn điện của hệ hợp kim $Ti_{0,5}Zr_{0,5}NiSn_{1-x}Te_x$ là nằm trong cùng dải giá trị và thể hiện cơ chế vật lý tương tự các mẫu hợp kim HH khác đã được công bố.



Hình 5: Sự phụ thuộc vào nhiệt độ của hệ số dẫn điện của các mẫu hợp kim SPS10 (a) và SPS40 (b)

Sự phụ thuộc vào nhiệt độ của hệ số công suất $PF = S^2\sigma$ đối của các mẫu SPS10 và SPS40 được biểu diễn trên Hình 6. Ở nhóm mẫu SPS40, hợp kim pha tạp với x = 0,03 (SPS40-3) đạt PF lớn nhất (~2,0 $\mu Wcm^{-1}K^{-2}$ ở 60 °C), tiếp theo là mẫu không pha tạp (SPS40-0) và thấp nhất là mẫu x = 0,06 (SPS40-6). Đối với các mẫu SPS10, PF của mẫu x = 0,03 (SPS10-3) vẫn cao nhất (~2,5 $\mu Wcm^{-1}K^{-2}$). Điều này cho thấy mức pha tạp Te thích hợp đồng thời cải thiện cả S và σ, giúp tăng PF. Sự suy giảm PF ở x = 0,06 có thể do tán xạ tạp chất mạnh làm giảm σ và S [3, 4]. So sánh với các kết quả của một số hệ nhiệt điện HH khác, PF của hợp kim (Zr,Hf)NiSn đã thu được vào khoảng 2,0-3,0 $\mu Wcm^{-1}K^{-2}$ ở vùng nhiệt độ 27-127 ^oC cho mẫu pha tạp tối ưu [7]. Đối với hệ hợp kim (Hf, Zr, Ti)NiSn pha tạp Sb, PF đạt được khoảng 2,5 $\mu Wcm^{-1}K^{-2}$ ở 27 ^oC. Điều này cho thấy PF của mẫu x = 0,03 trong nghiên cứu này nằm trong cùng dải giá trị tương tự như các báo cáo của một số hợp kim khác.



Hình 6: Sự phụ thuộc vào nhiệt độ của hệ số công suất của các mẫu hợp kim SPS10 (a) và SPS40 (b).

Bảng 1: Mật độ khối và các thông số nhiệt điện ở nhiệt độ T = 100 °C của hợp kim $Ti_{0,5}Zr_{0,5}NiSn_{1-x}Te_x$ (x = 0; 0,03 và 0,06)

x	Ký hiệu mẫu	ρ (gcm^{-3})	S (μVK^{-1})	σ × 10^5 (Sm^{-1})	PF ($\mu Wcm^{-1}K^{-2}$)
0	SPS10-0	6,8	- 26,4	0,9	0,6
0,03	SPS10-3	6,7	- 38,5	1,6	2,2
0,06	SPS10-6	7,1	- 33,7	1,2	1,4
0	SPS40-0	6,6	- 33,1	0,7	0,8
0,03	SPS40-3	6,9	- 37,1	1,1	1,6
0,06	SPS40-6	7,0	- 26,7	0,5	0,4

Như vậy, ảnh hưởng của vận tốc làm nguội trong quá trình phun băng nguội nhanh thể hiện rõ ở vi cấu trúc và tính chất nhiệt điện của hợp kim. Ở tốc độ cao (40 ms^{-1}), quá trình đông đặc nhanh giúp tạo vi cấu trúc hạt mịn và độ đồng nhất pha lớn hơn, hạn chế sự hình thành của các pha phụ. Tuy nhiên, có thể do thời gian nghiền và quá trình thiêu kết chưa được tối ưu hoàn toàn, sự phân bố hạt tải và vi cấu trúc điện tử chưa đạt trạng thái cân bằng, dẫn đến các mẫu SPS40 có hệ số Seebeck và hệ số công suất chưa cao. Ngược lại, ở tốc độ thấp hơn (10 ms^{-1}), mặc dù khả năng hình thành một số pha phụ có thể lớn hơn, nhưng sự kết hợp giữa kích thước hạt, mật độ khối và mức pha tạp lại làm cho các mẫu SPS10 có đặc tính nhiệt điện tốt hơn, thể hiện qua giá trị S và PF cao hơn so với các mẫu SPS40. Sự hiện diện với lượng nhỏ của pha phụ $SnTi_3$ trong mẫu SPS10 có thể đóng vai trò tích cực: một mặt tạo hiệu ứng lọc năng lượng giúp nâng cao hệ số Seebeck, mặt khác hạn chế tán xạ quá mức, từ đó duy trì độ linh động điện tử. Trong khi đó, ở mẫu SPS40, mặc dù cấu trúc gần đơn pha hơn, nhưng sự giảm linh động điện tử do vi cấu trúc hạt mịn và tán xạ mạnh hơn đã làm suy giảm độ dẫn điện. Điều này cho thấy không chỉ độ đơn pha, mà cả vi cấu trúc và sự hiện diện có kiểm soát của các pha phụ đều có ảnh hưởng then chốt đến hiệu suất nhiệt điện của vật liệu.

KẾT LUẬN

Hệ hợp kim bán Heusler $Ti_{0,5}Zr_{0,5}NiSn_{1-x}Te_x$ (x = 0; 0,03; 0,06) đã được chế tạo bằng phương pháp phun băng nguội nhanh kết hợp thiêu kết SPS. Kết quả XRD xác nhận sự hình thành pha chính có cấu trúc $C1_b$ đặc trưng của hợp kim bán Heusler, bên cạnh một lượng nhỏ pha phụ $SnTi_3$. Các băng hợp kim có hệ số Seebeck khá thấp, chỉ khoảng –15 đến –30 μVK^{-1} ở 100 °C. Đối với các mẫu SPS, hệ số Seebeck được cải thiện rõ rệt. Mẫu SPS10-3 pha tạp Te với x = 0,03 đạt giá trị tối ưu với hệ số Seebeck gần –40 μVK^{-1}, độ dẫn điện $1,6\times10^5$ Sm^{-1} và hệ số công suất 2,2 $\mu Wcm^{-1}K^{-2}$ tại 100 °C. Như vậy, mức pha tạp Te thích hợp kết hợp với vi cấu trúc hạt mịn và mật độ khối cao là yếu tố then chốt để cải thiện tính chất nhiệt điện, mở ra triển vọng cho ứng dụng ở vùng nhiệt độ trung bình.

Lời cảm ơn: Công trình này được thực hiện với sự hỗ trợ kinh phí của đề tài khoa học và công nghệ cấp Quốc gia, mã số KC.02.06/21-30.

Tài liệu tham khảo

1. M. Gurtaran, Z. Zhang, X. Li, H. Dong, Journal of Materials Research and Technology, 30, 7476-7484 (2024).
2. S. Tavares, K. Yang, M. A. Meyers, Progress in Materials Science, 132, 101017 (2023).
3. Ojha, R. K. Sabat, S. Bathula, Materials Science in Semiconductor Processing, 171, 107996 (2024).
4. L. Legrain, J. Carrete, A. van Roekeghem, G. K. H. Madsen, N. Mingo, The Journal of Physical Chemistry B, 122, 2, 1071-1080 (2018).
5. S. Joseph Poon, Nature Reviews Materials, 1, 11, 16093 (2016).
6. Y. C. Yu, T.-J. Zhu, K. Xiao, et al., Journal of Electronic Materials, 39, 9, 2008-2012 (2010).
7. K. W. Bae, J. Y. Hwang, S.-I. Kim, et al., Applied Sciences, 10, 14, 4963 (2020).
8. Guillon, M. Herrmann, A. Dreyer, et al., Advanced Engineering Materials, 16, 7, 830-849 (2014).
9. D. Geng, Y. Zhang, Y. Xiao, et al., Journal of Alloys and Compounds, 926, 167925 (2022).

ẢNH HƯỞNG CỦA PHA TẠP Sb VÀ Se LÊN CẤU TRÚC VÀ TÍNH CHẤT NHIỆT ĐIỆN CỦA HỢP KIM Bi-Te CHẾ TẠO BẰNG PHƯƠNG PHÁP ĐÚC

Nguyễn Huy Ngọc[1,*], Phạm Thị Thanh[1], Kiều Xuân Hậu[1], Nguyễn Hải Yến[1], Lưu Tiến Hưng[2], Vũ Mạnh Quang[3], Nguyễn Mẫu Lâm[3], Dương Đình Thắng[3], Nguyễn Huy Dân[1]

[1]Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, Số 18 Hoàng Quốc Việt, Nghĩa Đô, Hà Nội
[2]Trường Đại học Sư phạm - Đại học Vinh, Số 182 Lê Duẩn, Thành phố Vinh, Nghệ An
[3]Trường Đại học Sư phạm Hà Nội 2, Số 32 Nguyễn Văn Linh, Xuân Hòa, Vĩnh Phúc

*Email: ngocnh@ims.vast.ac.vn

Tóm tắt:

Các mẫu hợp kim với hợp phần $Bi_2Te_{3-x}Se_x$ (x = 0, 0,2, 0,25, 0,3, 0,35 và 0,4) và $Bi_{2-x}Te_3Sb_x$ (x = 1,2, 1,5 và 1,8) được chế tạo bằng phương pháp đúc. Phép phân tích nhiễu xạ tia X (XRD) cho thấy tất cả các mẫu đều có cấu trúc tinh thể hình thoi (rhombohedral). Kết quả đo hệ số Seebeck (S) ở vùng nhiệt độ phòng cho thấy, khi chưa pha tạp, hợp kim đạt giá trị 124 μV/K (x = 0). Khi pha tạp Se và Sb hợp kim đều thể hiện đặc trưng dẫn điện loại p với S có giá trị lớn nhất tương ứng là 168 μV/K (tại x = 0,2) và 106 μV/K (tại x = 1,8). Khi ủ nhiệt ở nhiệt độ thích hợp, độ dẫn điện (σ) và hệ số công suất (PF) của mẫu được cải thiện. Với hệ hợp kim pha Se, sau khi ủ hợp kim có xu hướng chuyển sang đặc trưng dẫn điện loại n và đạt giá trị S, σ, PF tốt nhất lần lượt là -156 μV/K, $1,3\times10^5$ S/m, 2,8 mW/m.K^2 với x = 0,2 khi ủ ở 400 ^oC trong 16 h. Còn với hệ hợp kim pha Sb, đặc trưng dẫn điện không thay đổi và các hệ số S, σ, PF đạt giá trị tốt nhất lần lượt là 106 μV/K, $1,2\times10^5$ S/m, 1,3 mW/m.K^2 với x = 1,8 khi ủ ở 500 ^oC trong 2 h.

Từ khóa: Vật liệu nhiệt điện Bi-Te-(Sb, Se), hệ số Seebeck, độ dẫn điện, hệ số công suất, phương pháp đúc.

GIỚI THIỆU

Bismuth telluride (Bi_2Te_3) và các hợp chất của nó từ lâu đã được biết đến là một trong những vật liệu nhiệt điện (TE) hiệu quả nhất ở vùng nhiệt độ gần nhiệt độ phòng [1-2]. Bi_2Te_3 có σ cao và độ dẫn nhiệt mạng tinh thể thấp giúp tăng hiệu suất chuyển đổi năng lượng. Tuy nhiên, hiệu suất của nó vẫn còn bị giới hạn do nồng độ hạt tải nội tại cao và hệ số Seebeck chưa tối ưu trong một số vùng nhiệt độ. Để cải thiện đặc tính này, nhiều phương pháp pha tạp đã được nghiên cứu. Trong đó nổi bật là việc thay thế một phần Bi bằng Sb và Te bằng Se [3].

Việc thay thế một phần nguyên tử Te bằng Se với hợp chất $Bi_2(Te,Se)_3$ tạo ra vật liệu loại n, còn thay thế Bi bằng Sb với hợp chất $(Bi,Sb)_2Te_3$ tạo ra vật liệu loại p. Pha tạp Se giúp điều chỉnh mật độ điện tử và thường làm giảm dẫn nhiệt mạng tinh thể. Ngược lại, pha tạp Sb tạo ra nhiều lỗ trống hơn làm tăng hệ số S và hiệu suất nhiệt - điện [3].

Có nhiều phương pháp để chế tạo vật liệu như công nghệ phát triển đơn tinh thể, công nghệ hợp kim cơ học, công nghệ luyện kim nóng chảy, công nghệ luyện kim bột và công nghệ tạo màng. Trong đó, phương pháp luyện kim nóng chảy là một phương pháp đơn giản để chế tạo vật liệu dạng khối với năng suất cao và chi phí thấp [4].

Trong nghiên cứu này, chúng tôi khảo sát ảnh hưởng của pha tạp Sb và Se lên cấu trúc và tính chất nhiệt điện của hợp kim Bi_2Te_3 chế tạo bằng phương pháp đúc. Mục tiêu của nghiên cứu là tìm ra thành phần tối ưu để đạt hiệu suất nhiệt điện cao nhất trong vùng nhiệt độ thấp đến trung bình, hướng đến các ứng dụng thu hồi nhiệt thải và làm mát hiệu quả.

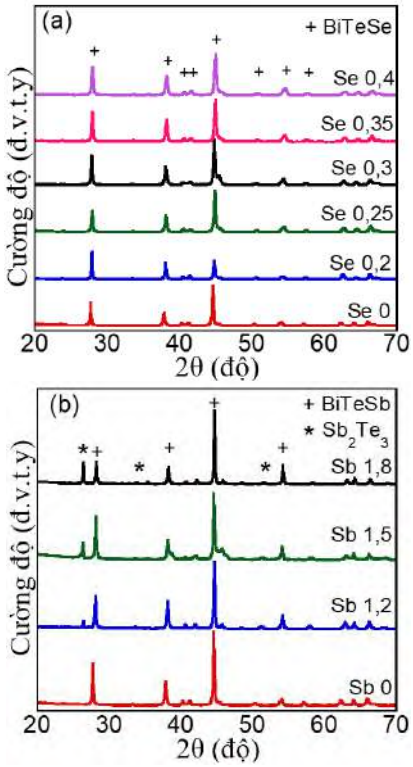
THỰC NGHIỆM

Các mẫu hợp kim được phối liệu từ các đơn chất có độ tinh khiết cao Bi, Te, Se, Sb theo hợp phần danh định $Bi_{2-x}Te_3Sb_x$ (x = 0, 1,2, 1,5 và 1,8) và $Bi_2Te_{3-x}Se_x$ (x = 0,2, 0,25, 0,3, 0,35 và 0,4). Các mẫu hợp kim được nấu luyện trên lò hồ quang với khối lượng 5 g. Mỗi mẫu được nấu 5 lần để đảm bảo các nguyên tố nóng chảy hoàn toàn và hòa trộn với nhau thành hợp kim đồng nhất sau đó được đúc trong khuôn hình trụ làm bằng đồng có đường kính 4 mm, dài 5 cm. Các mẫu sau đó được ủ nhiệt ở 200 ^oC, 400 ^oC trong 16 h và 500 ^oC trong 2 h, quá trình ủ nhiệt được áp dụng để ổn định cấu trúc và tăng cường các thông số nhiệt điện. Tất cả các quá trình nấu luyện và ủ nhiệt đều được thực hiện trong môi trường khí Ar để tránh sự oxy hóa mẫu. Cấu trúc của các hợp kim được phân tích bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD). Hệ số S và hệ số σ được đo bằng thiết bị đo tự chế tạo trong vùng nhiệt độ 40-100 ^oC. Thiết bị đo S đo sự chênh lệch nhiệt độ

ΔT và chênh lệch điện áp ΔU ở hai đầu của mẫu theo thời gian. Sau đó S được tính theo công thức S = - ΔU/ΔT. Điện trở R được đo theo phương pháp đo 4 mũi dò. Sau đó σ được tính theo công thức σ = L/R.A với L là khoảng cách 2 mũi dò ở giữa và A là tiết diện của mẫu.

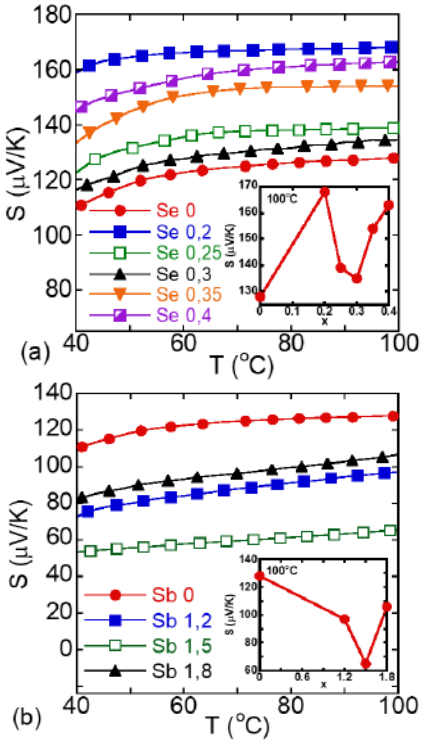
KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Hình 1 là giản đồ XRD của hai hệ hợp kim $Bi_2Te_{3-x}Se_x$ (a) và $Bi_{2-x}Te_3Sb_x$ (b) sau khi chế tạo. Có thể thấy rằng, với hợp kim pha Se, các mẫu đều thể hiện tính đơn pha là pha BiTeSe. Còn với hệ hợp kim pha Sb, khi nồng độ Sb tăng dần, ngoài pha chính BiTeSb còn xuất hiện thêm pha phụ Sb_2Te_3, điều này cho thấy giới hạn hòa tan Sb trong mạng Bi_2Te_3 đã bão hòa và tạo pha tách biệt. Tất cả các mẫu chế tạo được đều có cấu trúc tinh thể hình thoi (rhombohedral).



Hình 1: Giản đồ XRD của hai hệ hợp kim $Bi_2Te_{3-x}Se_x$ (a) và $Bi_{2-x}Te_3Sb_x$ (b) sau khi đúc

Hình 2a là đường biểu diễn sự phụ thuộc của hệ số S vào nhiệt độ của hệ hợp kim pha Se sau khi đúc (chưa ủ nhiệt). Ta thấy rằng khi pha tạp thêm Se, hệ số S dương, có giá trị cao hơn so với khi chưa pha và đạt cao nhất tại nồng độ x = 0,2 với S = 168 μV/K. Theo một số nghiên cứu [5, 6], khi pha tạp Se thường dẫn đến loại n, điều này là do hàm lượng Se làm dịch chuyển mức Fermi từ dải hoá trị về phía dải dẫn, lần lượt chuyển vật liệu từ loại p (x nhỏ) sang loại n (x lớn).

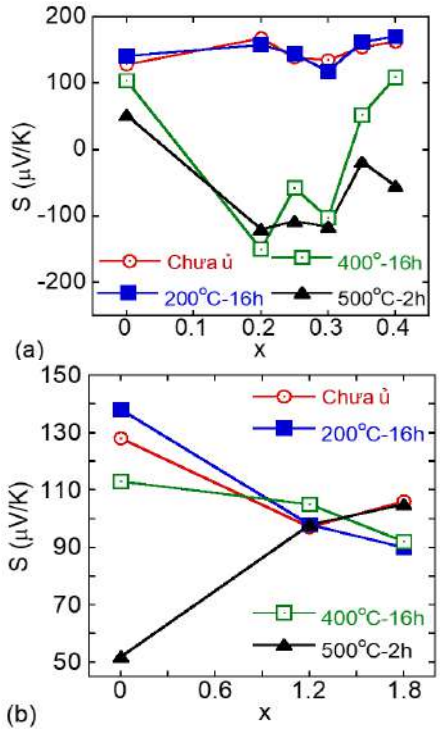


Hình 2: Sự phụ thuộc của hệ số S vào nhiệt độ của hai hệ hợp kim $Bi_2Te_{3-x}Se_x$ (a) và $Bi_{2-x}Te_3Sb_x$ (b) sau khi chế tạo

Với x trong khoảng 0-0,4, vật liệu vẫn giữ tính chất loại p và S dương. Sở dĩ vậy là vì lượng Se chưa đủ lớn để chuyển hoàn toàn sang loại n. Trong khoảng này, giá trị S có xu hướng tăng khi tăng nồng độ Se, và S tăng theo nhiệt độ (tăng dần đến khi đạt cực đại nhất định rồi giảm ở T cao do hiệu ứng hạt tải kép). Akrap và cộng sự [6] ghi nhận rằng việc thêm Se làm tăng S liên tục ở các nồng độ thấp và đạt giá trị tối đa khi hàm lượng Se lớn hơn (x ~ 0,9).

Hình 2b là đường biểu diễn sự phụ thuộc của hệ số S vào nhiệt độ của hệ hợp kim pha Sb sau khi chế tạo. Ở vùng nhiệt độ 40-100 ^oC, S có giá trị thấp hơn so với khi chưa pha nhưng có xu hướng tăng lên khi nhiệt độ tăng. Tại nồng độ x = 0 và 1,8 thì S tương đối cao còn với x = 1,2 và 1,3 thì S giảm mạnh. Pha tạp Sb chủ yếu thay thế vị trí trong mạng và thường làm thay đổi mật độ hạt tải n, theo công thức Mott thì S tỉ lệ nghịch với $n^{2/3}$, điều này phù hợp với sự giảm S. Ở nồng độ Sb cao hơn, hình thành pha phụ Sb_2Te_3, tạo ra hiệu ứng lọc năng lượng (energy filtering) làm nâng cao S, do vậy S tại x = 1,8 cao hơn [6]. Như vậy, việc pha tạp và điều

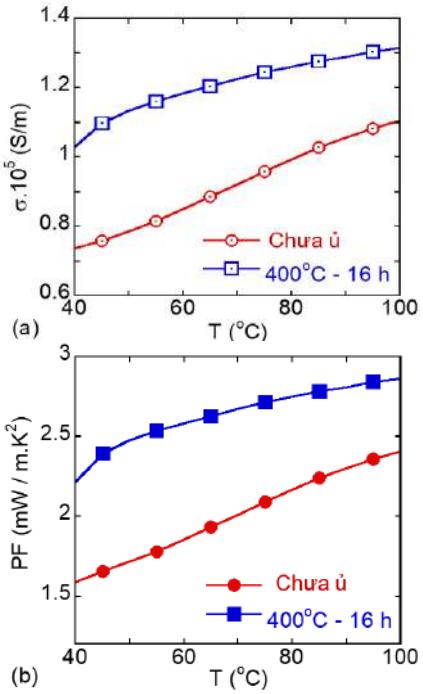
chỉnh nồng độ pha thích hợp có thể cải thiện được S của vật liệu. Ngoài ra, pha tạp còn tạo ra sự không đồng đều và sai lệch liên kết trong mạng tinh thể. Điều này làm tăng tán xạ phonon và giảm mạnh độ dẫn nhiệt mạng, qua đó làm tăng hiệu suất nhiệt điện [3].



Hình 3: Sự phụ thuộc của hệ số S ở 100 °C vào nồng độ pha tạp của hệ hợp kim pha Se (a) và pha Sb (b) sau khi ủ nhiệt ở các chế độ khác nhau

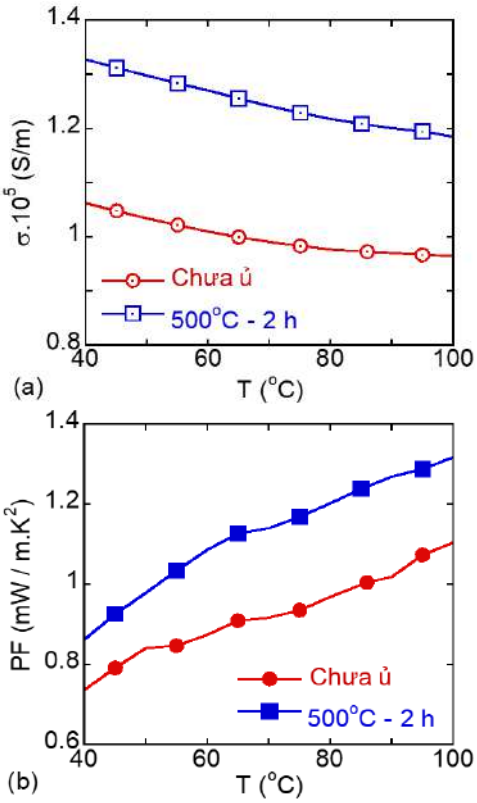
Quá trình ủ nhiệt có ảnh hưởng lớn lên tính chất nhiệt điện của vật liệu. Khi đúc, mẫu thường có nhiều khuyết tật mạng, phân bố tạp chất không đồng đều và kích thước hạt nhỏ. Đây là những yếu tố làm tăng tán xạ điện tử và phonon. Khi ủ ở nhiệt độ thích hợp sẽ thúc đẩy khuếch tán nguyên tử, làm giảm mật độ khuyết tật và phân bố Se, Sb đồng đều hơn. Từ đó làm tăng σ do giảm tán xạ, và có thể điều chỉnh hệ số S thông qua thay đổi mật độ hạt tải [7, 8]. Quá trình ủ cũng gây tăng kích thước hạt và giảm biên hạt, điều này làm tăng nhẹ độ dẫn nhiệt không mong muốn nhưng xét tổng thể thì hiệu suất nhiệt điện vẫn được cải thiện [7]. Trong nghiên cứu này, với mẫu pha Se (Hình 3a), khi ủ ở 200 °C trong 16 h thì hệ số S gần như không đổi với các nồng độ khác nhau. Với nhiệt độ ủ cao hơn ở 400 °C và 500 °C thì S của các mẫu thay đổi từ dương sang âm và đạt giá trị cao nhất là -156 μV/K với nồng độ x = 0,2. Khi ủ ở nhiệt độ cao, khuếch tán tốt hơn, pha tạp dễ hòa tan hơn, dẫn đến hạt lớn hơn làm giảm một số khuyết tật acceptor và làm tăng donor nên mức Fermi dịch lên gần vùng dẫn. Khi đó điện tử trở thành hạt tải ưu thế nên S đổi dấu từ dương sang âm [6].

Với mẫu pha Sb sau khi ủ (Hình 3b), ta thấy hệ số S có xu hướng giảm và có giá trị tương đương nhau ở các nồng độ khác nhau sau khi ủ nhiệt. Đạt giá trị cao nhất là 106 μV/K với nồng độ x = 1,8 với chế độ ủ 500 °C trong 2 h. Nguyên nhân S giảm đi là các điều kiện ủ nhiệt này làm mật độ hạt tải được tăng cường qua đó làm S giảm và σ tăng lên, điều này giống như khi thay đổi nồng độ pha tạp Sb [9]. Việc S có giá trị tương đương nhau là do tác dụng pha tạp Sb ở các nồng độ khảo sát đã đạt mức bão hòa điện tử khiến mật độ hạt tải cuối cùng của các mẫu gần giống nhau. Trong nghiên cứu của Zhang và công sự [10] cũng chỉ ra rằng, trong một khoảng nồng độ Sb nhỏ ($x \leq 2$), S gần như bão hòa sau khi ủ nhiệt vì mật độ hạt tải đạt vùng tối ưu và các cơ chế bù trừ giữa donor và acceptor khi ủ nhiệt làm giảm sự khác biệt giữa các nồng độ danh định.



Hình 5: Sự phụ thuộc của σ (a) và PF (b) vào nhiệt độ của mẫu $Bi_2Te_{2,8}Se_{0,2}$ trước và sau khi ủ ở 400 °C trong 16 h

Để biết thêm về mối liên hệ của σ và PF vào chế độ ủ nhiệt chúng tôi tiến hành đo σ và tính toán hệ số PF của mẫu $Bi_2Te_{2,8}Se_{0,2}$ (hình 5) và mẫu $Bi_{0,2}Te_3Sb_{1,8}$ (hình 6) trước và sau khi ủ nhiệt. Đối với mẫu $Bi_2Te_{2,8}Se_{0,2}$, cả hai hệ số đều có xu hướng tăng lên theo nhiệt độ. Đối với mẫu $Bi_{0,2}Te_3Sb_{1,8}$, σ có xu hướng giảm dần theo nhiệt độ trong khi PF tăng dần.



Hình 6: Sự phụ thuộc của σ (a) và PF (b) vào nhiệt độ của mẫu $Bi_{0,2}Te_3Se_{1,8}$ trước và sau khi ủ ở 500 °C trong 2 h

Sau khi ủ nhiệt, hai thông số của hai mẫu đều được cải thiện hơn. Với giá trị σ, PF ở 100 °C lần lượt là $1,3\times10^5$ S/m, 2,8 mW/m.K^2 và $1,2\times10^5$ S/m, 1,3 mW/m.K^2. Nguyên nhân làm hai hệ số trên tăng lên ở vùng nhiệt độ này là do tăng nồng độ hạt tải và giảm tán xạ tạp chất, sau đó có thể giảm ở nhiệt độ cao hơn do tán xạ phonon mạnh [11]. Điều này cũng phù hợp với những bàn luận ở trên về mối liên hệ giữa nồng độ hạt tải và hệ số S.

KẾT LUẬN

Nồng độ của nguyên tố pha tạp (Se, Sb) và chế độ ủ ảnh hưởng khá nhiều đến tính chất nhiệt điện của vật liệu Bi_2Te_3. Cấu trúc tinh thể hình thoi (rhombohedral) là không đổi khi pha tạp. Việc pha thêm Sb và Se làm độ dẫn điện σ của hợp kim tăng lên. Với hệ $Bi_2Te_{3-x}Se_x$, pha Se làm hệ số Seebeck S của vật liệu tăng lên và đạt cao nhất ở nồng độ x = 0,2. Với hệ $Bi_{2-x}Te_3Sb_x$, S giảm đi khi pha Sb và tăng trở lại ở nồng độ x = 1,8. Ủ nhiệt làm tăng σ và PF, ngoài ra còn có thể làm thay đổi loại hạt tải đối với mẫu pha Se. Thông số nhiệt điện đạt tốt nhất với nồng độ pha tạp Se là x = 0,2 ở chế độ ủ 400 °C trong 16 h và pha tạp Sb là x = 1,8 ở chế độ ủ 500 °C trong 2 h. Các giá trị S, σ, PF đạt được lần lượt là -156 μV/K, $1,3\times10^5$ S/m, 2,8 mW/m.K^2 cho hệ pha tạp Se và 106 μV/K, $1,2\times10^5$ S/m, 1,3 mW/m.K^2 cho hệ pha tạp Sb.

Lời cảm ơn: Công trình này được thực hiện với sự hỗ trợ kinh phí của đề tài khoa học và công nghệ cấp quốc gia, mã số KC.02.06/21-30.

Tài liệu tham khảo

1. G.J. Snyder and E.S. Toberer E S, Nature Mater, 7, 105 (2008).
2. S.D. Mahanti, P.M. Larson, D.I. Bilc, H. Li, Chemistry, Physics, and Materials Science of Thermoelectric Materials, 227-247 (2011).
3. S.F. Serrano, M. Gharsallah, N.M. Nemes, N. Biskup, M. Varela, J.L. Martínez, M.T. Fernández, Scientific Reports, **7**, 6277 (2017).
4. H. Min, C. Zhi-Gang, Z. Jin, XIV preprint (review) (2018).
5. Y. Yuan, W. Zhan, C.M. Oana, Z. Bin, W Xiao-Yu, G. Na, Q. Z. Fang, Scientific Reports, 7, 2463 (2017).
6. A. Akrap, U. Alberto, G. Enrico, F. László, Europhysics Letters, 107(5), 57008 (2014).
7. W.P. No, L. Won Yo, E.H. Ji, H.P. Tae, G.Y. Soon, I. Hyunsik, S.K. Hyung, K.L. Sang, Nanoscale Research Letters, 10, 20 (2015).
8. V. Thakur, K. Upadhyay, R. Kaur, N. Goyal, S. Gautam, Materials Today Advances, 8, 100082 (2020).
9. L. Jyun-Min, C. Ying-Chung, L. Chi-Pi, Journal of Nanomaterials (2012).
10. R. Zhang, Q. Jiang, H. Ye, Ceramics International, 50(14), 24932-24938 (2024).
11. H. Zhao, L. Ding, Y. Xu, Z. Zeng, S. Dong, Coatings, 15(2), 180 (2025).

VẬT LIỆU QUANG NHIỆT TỪ XƠ MƯỚP CHO ỨNG DỤNG BAY HƠI NƯỚC SỬ DỤNG NĂNG LƯỢNG MẶT TRỜI

Phạm Trung Kiên[1,2], Nguyễn Phương Anh[1], Trần Thị Bình Dương[1], Hà Linh Chi[1], Nguyễn Thị Anh Vui[1], Đỗ Danh Bích[1,*]

[1]Khoa Vật lí, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội, Số 136 Xuân Thủy, Cầu Giấy, Hà Nội
[2]Trường THPT Khoa học Giáo dục, Trường Đại học Giáo dục, Đại học Quốc Gia Hà Nội, Nhà HT2, Khu đô thị Đại học Quốc Gia Hà Nội, Hoà Lạc, Hà Nội

*Email: dodanhbich@hnue.edu.vn

Tóm tắt:

Nghiên cứu này trình bày quy trình chế tạo và đặc trưng hóa vật liệu quang nhiệt có nguồn gốc sinh học từ xơ mướp tự nhiên nhằm ứng dụng trong hệ thống bay hơi nước sử dụng năng lượng mặt trời. Vật liệu được tổng hợp bằng phương pháp phủ phức sắt-axit tanic (Fe^{3+}-TA) lên xơ mướp (đen hóa bề mặt). Cấu trúc xơ mướp sau xử lý giữ nguyên dạng sợi xốp đan xen, với đường kính trung bình 3,0-3,3 µm, hình thành hệ thống mao quản hiệu quả hỗ trợ vận chuyển nước. Lớp phủ Fe^{3+}-TA có vai trò mở rộng phổ hấp thụ ánh sáng, đặc biệt trong vùng khả kiến và cận hồng ngoại, qua đó tăng hiệu suất chuyển đổi quang năng thành nhiệt. Các đặc tính vi mô và quang học của vật liệu được đánh giá bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM) và phổ UV-Vis-NIR. Kết quả thực nghiệm cho thấy tốc độ bay hơi nước biển của mẫu vật liệu đã xử lý tăng gấp khoảng 3 lần so với nước bay hơi tự nhiên và gấp 1,5 lần so với mẫu xơ mướp chưa đen hóa. Nhờ hiệu suất cao, vật liệu nhẹ, bền, rẻ tiền và dễ chế tạo, sản phẩm này có tiềm năng ứng dụng trong các hệ thống bay hơi nước bằng năng lượng Mặt trời, đặc biệt trong lĩnh vực trưng cất nước mặn và cung cấp nước sạch tại các khu vực thiếu tài nguyên.

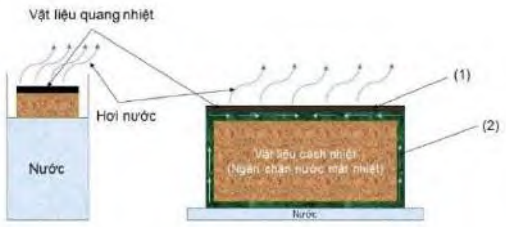
Từ khóa: Vật liệu quang nhiệt, xơ mướp, chuyển đổi năng lượng mặt trời.

GIỚI THIỆU

Nước sạch là điều kiện thiết yếu cho sự sống và phát triển bền vững, nhưng tình trạng khan hiếm nước đang trở thành thách thức toàn cầu trong thế kỷ XXI. Tại Việt Nam, dù sở hữu mạng lưới sông ngòi dày đặc, nguy cơ thiếu nước sạch vẫn hiện hữu, đặc biệt ở vùng nông thôn, vùng sâu vùng xa và hải đảo. Các công nghệ chuyển đổi nước biển và nước nhiễm mặn thành nước ngọt như chưng cất nhiệt, trao đổi ion và thẩm thấu ngược (RO) đã được phát triển, nhưng thường yêu cầu chi phí đầu tư và vận hành lớn, tiêu tốn nhiều năng lượng và có quy trình phức tạp, hạn chế khả năng triển khai rộng rãi [1, 2].

Trong bối cảnh đó, phương pháp tạo hơi nước bằng năng lượng Mặt Trời (Solar Steam Generation - SSG) đã nổi lên như một giải pháp bền vững, chi phí thấp và thân thiện với môi trường [3]. Hệ thống SSG, được minh họa ở Hình 1, khai thác ánh sáng mặt trời kết hợp với vật liệu quang - nhiệt để sản xuất nước sạch. Hệ thống này gồm ba thành phần chính: bộ hấp thụ ánh sáng, hệ thống vận chuyển nước/hơi và bộ phận quản lý nhiệt [4, 5].

Nguyên lý hoạt động của SSG là nước được liên tục dẫn đến bề mặt vật liệu quang - nhiệt thông qua các mao quản. Tại đây, bộ hấp thụ ánh sáng chuyển đổi quang năng thành nhiệt năng, làm nước bay hơi. Hơi nước sau đó ngưng tụ thành nước tinh khiết và được thu lại. Do đó, hiệu suất bay hơi phụ thuộc chủ yếu vào các đặc tính của vật liệu quang-nhiệt như hiệu suất chuyển đổi quang - nhiệt, khả năng quản lý nhiệt và tốc độ vận chuyển nước.



Hình 1: Thiết bị bay hơi trong hệ SSG [6]: (1) vật liệu quang nhiệt, (2) hệ thống cấp nước

Nhờ vai trò then chốt trên, nhiều nghiên cứu đã tập trung phát triển vật liệu quang - nhiệt cho bộ hấp thụ ánh sáng, bao gồm hạt nano kim loại [7], vật liệu bán dẫn [4] và polyme [8]. Tuy nhiên, các vật liệu này thường đòi hỏi chi phí chế tạo cao, quy trình phức tạp và chưa thực sự thân thiện với môi trường.

Để khắc phục hạn chế này, vật liệu sinh khối (biomass) được xem là giải pháp thay thế đầy tiềm năng nhờ các đặc tính ưu việt: cấu trúc cellulose ưa nước, độ dẫn nhiệt thấp và hệ thống kênh mao mạch

tự nhiên hỗ trợ vận chuyển nước hiệu quả. Các nghiên cứu trước đã chứng minh tính khả thi của xơ dừa [9], lõi ngô [10] và rêu xanh [11], cho thấy những vật liệu này đạt hiệu suất bay hơi cao, ổn định và chống rửa trôi tốt [7].

Từ định hướng đó, nghiên cứu này lựa chọn xơ mướp (*Luffa cylindrica*) - một vật liệu phổ biến tại Việt Nam - làm đối tượng khảo sát. Cấu trúc sợi đan xen tạo mạng lưới xốp ba chiều của xơ mướp hứa hẹn khả năng dẫn truyền nước và cách nhiệt hiệu quả. Mục tiêu nghiên cứu là chế tạo vật liệu quang - nhiệt từ xơ mướp bằng phương pháp hóa học đơn giản, đồng thời đánh giá các đặc tính quang - nhiệt và khả năng ứng dụng trong hệ thống bay hơi nước.

THỰC NGHIỆM

1. Chế tạo vật liệu

Xơ mướp thu hoạch tại xã Lai Khê, thành phố Hải Phòng. Hóa chất sử dụng: $FeCl_3.6H_2O$ (Shanghai Zhanyun Chemical Co., Ltd., Trung Quốc, ≥ 99 %), axit tannic (TA) (Shanghai Zhanyun Chemical Co., Ltd., Trung Quốc, ≥ 99 %), polyvinylpyrrolidone (PVP), Tris và nước cất (DW). Các bước thực hiện như sau:

- Bước 1: Xơ mướp được cắt thành các khối hình trụ, làm sạch bằng phương pháp rung siêu âm trong dung dịch ethanol trong 30 phút, sau đó rửa lại bằng nước cất (distilled water, DW).

- Bước 2: Mẫu xơ mướp được ngâm trong dung dịch Fe(III) (gồm DW, polyvinylpyrrolidone - PVP và $FeCl_3.6H_2O$) ở nhiệt độ phòng trong 10 phút, sau đó sấy ở 70 °C trong 30 phút.

- Bước 3: Mẫu được khuấy liên tục trong dung dịch axit tannic (TA) (gồm DW, Tris và TA) trong 3 giờ ở nhiệt độ phòng. Quá trình này diễn ra phản ứng giữa Fe^{3+} và TA trên bề mặt xơ mướp, tạo thành lớp phủ phức hợp màu đen.

- Bước 4: Mẫu sau khi đen hóa được rửa sạch bằng nước cất để loại bỏ ion tự do, sau đó sấy khô hoàn toàn.

2. Khảo sát tính chất của vật liệu

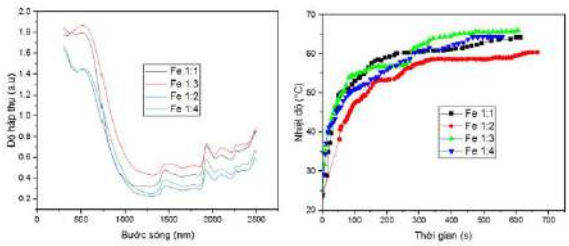
Xơ mướp đen hóa được phân tích bởi SEM–EDS (JSM-IT100/JED-2300, 15 kV) để phân tích hình thái và thành phần; FTIR (Nicolet-iS50) để xác định cấu trúc hóa học; UV-Vis-NIR (V770, 300-2500 nm) để đo hấp thụ và ảnh nhiệt IR (FLIR C2) để quan sát phân bố, nhiệt độ bề mặt.

3. Thí nghiệm khảo sát sự bay hơi của nước

Khả năng bay hơi được đánh giá trên nước biển tự nhiên thu thập tại vùng biển Đồ Sơn (TP. Hải Phòng). Mẫu vật liệu được đặt nổi trên bề mặt nước trong cốc thủy tinh đường kính 45,2 mm. Hệ thống được chiếu sáng bằng nguồn sáng mô phỏng ánh sáng mặt trời (solar simulator) có cường độ khoảng 0,6 sun và sự thay đổi khối lượng nước theo thời gian được ghi nhận bằng cân điện tử để tính thông lượng bay hơi.

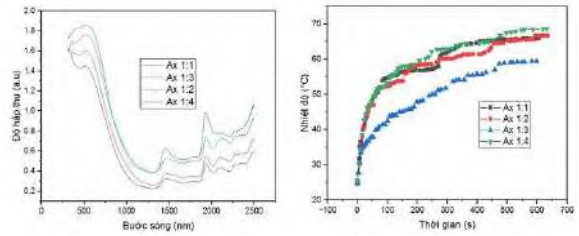
KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

1. Tối ưu hóa nồng độ $FeCl_3$ và tanic axit



Hình 2: (a) Phổ hấp thụ của xơ mướp đã đen hóa với các tỉ lệ dung dịch Fe(III) khác nhau và (b) Sự thay đổi nhiệt độ của các mẫu này trong 10 phút chiếu sáng

Hình 2 là kết quả đo phổ hấp thụ và sự thay đổi nhiệt độ của mẫu khi thay đổi nồng độ $FeCl_3$. Từ kết quả phân tích phổ hấp thụ và sự thay đổi nhiệt độ cho thấy mẫu xơ mướp đen hóa được chế tạo bằng dung dịch Fe(III) cho thấy tỉ lệ 1 PVP:3 $FeCl_3$ trong dung dịch Fe(III) cho khả năng hấp thụ và gia nhiệt vượt trội, là lựa chọn tối ưu để chế tạo xơ mướp đen hóa.



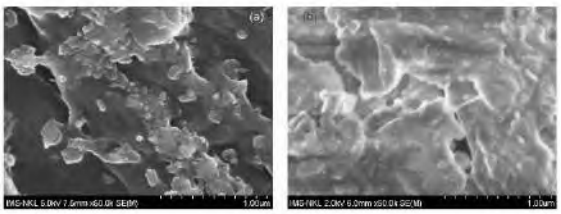
Hình 3: (a) Phổ hấp thụ của xơ mướp đã đen hóa với các tỉ lệ dung dịch TA khác nhau và (b) Sự thay đổi nhiệt độ của các mẫu này trong 10 phút chiếu sáng

Hình 3 là kết quả đo phổ hấp thụ và sự thay đổi nhiệt độ của mẫu khi thay đổi nồng độ TA. Xơ mướp đen hóa đạt hiệu suất hấp thụ và chuyển đổi quang - nhiệt tối ưu khi chế tạo từ dung dịch Fe(III) (0,1 g PVP ; 0,3 g $FeCl_3.6H_2O$ trong 5 mL nước tinh khiết) và dung dịch TA (0,3 g Tris, 0,3 g axit tanic trong 100 mL nước tinh khiết). Sự kết hợp này cho khả năng hấp thụ mạnh vùng khả kiến và gia nhiệt nhanh, phù hợp cho vật liệu quang nhiệt trong hệ SSG.

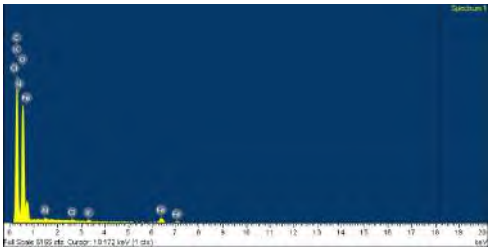
2. Đặc điểm cấu trúc và hình thái

Hình 4 trình bày ảnh SEM của xơ mướp trước và sau xử lý. Mẫu tự nhiên (Hình 4a) có cấu trúc mạng

lưới ba chiều gồm các sợi cellulose tương đối nhẵn, đường kính trung bình 3,0-3,3 µm, tạo nên hệ thống kênh và lỗ xốp thuận lợi cho vận chuyển nước theo cơ chế mao dẫn. Sau khi đen hóa (Hình 4b), cấu trúc sợi vẫn được duy trì, nhưng bề mặt trở nên thô ráp do sự hình thành lớp phủ phức hợp Fe^{3+}-TA.



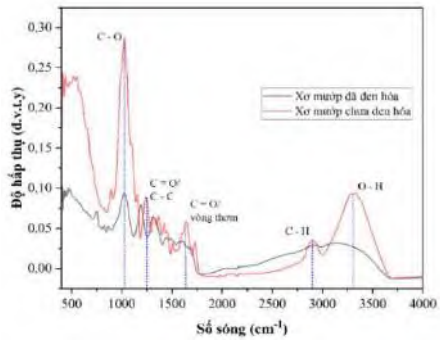
Hình 4: Ảnh SEM bề mặt của (a) xơ mướp chưa đen hóa và (b) xơ mướp đã đen hóa



Hình 5: Kết quả khảo sát thành phần hoá học trên bề mặt vật liệu xơ mướp đã đen hóa bằng phương pháp phân tích EDS

Phân tích EDS cho thấy xơ mướp đã đen hóa chứa các nguyên tố với tỉ lệ phần trăm khối lượng: C (37,74 %), O (42,52 %), N (18,89 %), Al (0,08 %), Cl (0,05 %), K (0,05 %) và Fe (0,67 %). Hàm lượng cao của C và O phản ánh sự hiện diện của cellulose, hemicellulose và lignin trong vật liệu. Sự xuất hiện của Fe xác nhận quá trình hình thành phức hợp TA-Fe^{3+} trên bề mặt xơ mướp.

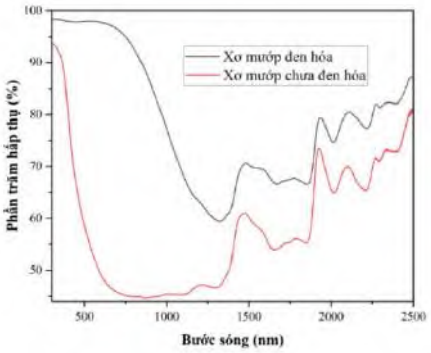
3. Phân tích cấu trúc hóa học và khả năng dẫn truyền nước



Hình 6: Phổ FTIR của xơ mướp chưa đen hóa và đã đen hóa trong dải số sóng 400-4000 cm^{-1}

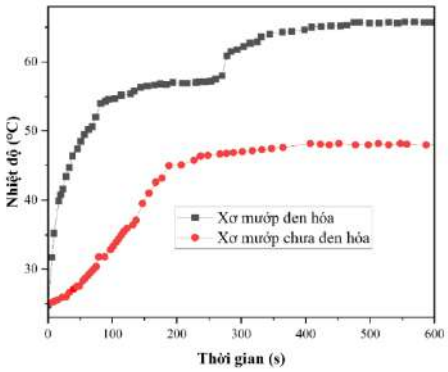
Phổ FTIR của các mẫu xơ mướp trước và sau khi đen hóa cho thấy sự xuất hiện của các dải hấp thụ đặc trưng của cellulose và lignin, bao gồm dải rộng tại ~3305 cm^{-1} (O–H), 2903 cm^{-1} (C–H) và 1032 cm^{-1} (C–O). Sự bảo toàn cường độ mạnh của dải O–H sau xử lý chứng tỏ vật liệu vẫn duy trì được tính ưa nước cao, đây là yếu tố then chốt đối với quá trình vận chuyển nước trong hệ SSG. Thử nghiệm thấm hút với dung dịch nước màu xác nhận khả năng hấp thụ và dẫn truyền nước nhanh dọc theo mạng lưới sợi, phản ánh hiệu quả của hệ mao quản tự nhiên vốn có trong cấu trúc vật liệu.

4. Khả năng hấp thụ ánh sáng và chuyển đổi quang nhiệt



Hình 7: Phổ hấp thụ của vật liệu xơ mướp đen hóa và chưa đen hóa đo trong khoảng bước sóng từ 300-2500 nm

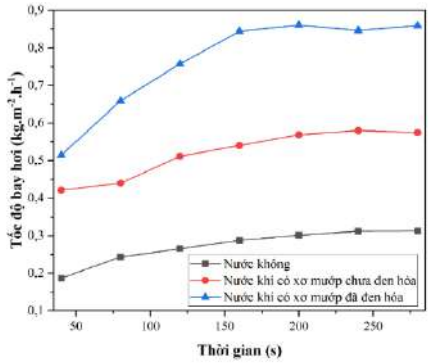
Như thể hiện trong Hình 7, quá trình đen hóa đã cải thiện đáng kể khả năng hấp thụ ánh sáng của xơ mướp. Trong vùng ánh sáng khả kiến (380-760 nm), độ hấp thụ của mẫu đã đen hóa đạt mức rất cao, từ 95-98 %, vượt trội hoàn toàn so với mẫu chưa xử lý (chỉ 45-65 %). Khả năng hấp thụ ánh sáng cao này là nhờ vào lớp phức Fe^{3+}-TA trên bề mặt.



Hình 8: Sự thay đổi nhiệt độ của vật liệu theo thời gian khi được chiếu sáng

Khả năng hấp thụ quang của vật liệu góp phần vào hiệu suất chuyển đổi quang - nhiệt. Trong Hình 8, dưới bức xạ mặt trời mô phỏng, nhiệt độ bề mặt của mẫu xơ mướp đã đen hóa tăng lên khoảng 66 °C trong vài phút, trong khi mẫu chưa xử lý chỉ đạt khoảng 48 °C. Sự chênh lệch nhiệt độ này cho thấy cấu trúc đã đen hóa có thể chuyển đổi hiệu quả năng lượng Mặt Trời thành nhiệt năng để thúc đẩy quá trình bay hơi nước.

5. Khảo sát khả năng bay hơi trên nước biển



Hình 9: Đồ thị biểu diễn tốc độ bay hơi của nước theo thời gian dưới tác động của các loại vật liệu

Hình 9 trình bày tốc độ bay hơi nước biển của các hệ khảo sát. Trong điều kiện vật liệu được chiếu sáng bằng nguồn sáng mô phỏng ánh sáng mặt trời (solar simulator) có cường độ khoảng 0,6 sun, hệ dùng xơ mướp đã đen hóa đạt tốc độ ổn định khoảng 0,86 $kg.m^{-2}.h^{-1}$, cao hơn ~3 lần so với bay hơi tự nhiên của nước biển và ~1,5 lần so với xơ mướp chưa đen hóa. Kết quả cho thấy sự kết hợp giữa hấp thụ quang - nhiệt và vận chuyển nước mao dẫn của vật liệu đã đen hóa góp phần nâng hiệu suất bay hơi.

KẾT LUẬN

Nghiên cứu chế tạo vật liệu quang - nhiệt từ xơ mướp bằng quy trình hóa học đơn giản, chi phí thấp. Điều kiện tối ưu: dung dịch Fe(III) gồm 0,1 g PVP và 0,3 g $FeCl_3.6H_2O$ trong 5 mL DW; dung dịch TA gồm 0,3 g Tris và 0,3 g TA trong 100 mL DW. Sau xử lý phức Fe^{3+}-TA, vật liệu giữ cấu trúc sợi xốp (hệ mao quản hiệu quả), hấp thụ > 95 % vùng khả kiến, đạt nhiệt độ bề mặt ~66 °C. Trong điều kiện vật liệu được chiếu sáng bằng nguồn sáng mô phỏng ánh sáng mặt trời (solar simulator) có cường độ khoảng 0,6 sun làm tăng tốc độ bay hơi trên nước biển ~3 lần so với bay hơi tự nhiên và ~1,5 lần so với xơ mướp chưa xử lý. Vật liệu phù hợp cho ứng dụng trưng cất nước mặn sử dụng ánh sáng mặt trời dùng cho sinh hoạt tại những vùng ven biển thiếu nước sạch tại Việt Nam.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được thực hiện tại Khoa Vật lí, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội. Nhóm tác giả xin chân thành cảm ơn sự hỗ trợ về cơ sở vật chất và chuyên môn từ phía Nhà trường và Khoa.

Tài liệu tham khảo

1. B. Bornak, Desalination, 11, 503-520 (2014).
2. D.M. Warsinger, E.W. Tow, K.G. Nayar, L.A. Maswadeh, J.H. Lienhard V, Water Research, 106, 272-282 (2016).
3. Z. Deng, et al., Journal of Materials Chemistry A, 5, 7691-7709 (2017).
4. Y. Lin, H. Xu, X. Shan, Y. Di, A. Zhao, Y. Hu, Z. Gan, Journal of Materials Chemistry A, 7, 19203-19227 (2019).
5. T.D. Dao, D.D. Pham, T.A.H. Nguyen, T.V.H. Tran, C.V. Hoang, T.T. Pham, Scientific Reports, 10, 3243 (2020).
6. Z. Sun, W. Li, W. Song, L. Zhang, Z. Wang, Journal of Materials Chemistry A, 8, 1, 349-357 (2020).
7. J. He, Z. Zhang, C. Xiao, F. Liu, H. Sun, Z. Zhu, W. Liang, A. Li, ACS Applied Materials & Interfaces, 12, 14, 16308-16318 (2020).
8. F. He, M. Han, J. Zhang, Z. Wang, X. Wu, Y. Zhou, L. Jiang, S. Peng, Y. Li, Nano Energy, 71, 104634 (2020).
9. T.T. Pham, T.H. Nguyen, T.A.H. Nguyen, D.D. Pham, D.C. Nguyen, D.D. Bich, H.V. Nguyen, M.H. Hiep, Z.H. Nguyen, Desalination, 518, 115253 (2021).
10. T. Chen, H. Xie, X. Qiao, S. Hao, Z. Wu, D. Sun, Z. Liu, F. Cao, B. Wu, X. Fang, ACS Applied Materials & Interfaces, 12, 14, 50397-50405 (2020).
11. M. Khajevand, S. Azizian, R. Boukherroub, ACS Applied Materials & Interfaces, 13, 31680-31690 (2021).

CẢI THIỆN HỆ SỐ CÔNG SUẤT NHIỆT ĐIỆN CỦA ĐƠN TINH THỂ In_2Se_3 THÔNG QUA PHA TẠP Sn

Nguyễn Thị Hương*, Phan Nhật Nguyên

Khoa Điện - Điện tử, Trường Đại học Nha Trang, Số 02 Nguyễn Đình Chiểu, Bắc Nha Trang, Khánh Hòa

*Email: huongnt@ntu.edu.vn

Tóm tắt:

In_2Se_3 là một vật liệu bán dẫn có cấu trúc lớp, gần đây thu hút nhiều sự quan tâm trong lĩnh vực nhiệt điện nhờ độ dẫn nhiệt thấp và khả năng vận chuyển điện tích bất đẳng hướng. Trong nghiên cứu này, pha tạp nguyên tố Sn vào In_2Se_3 với các nồng độ khác nhau (x = 0; 0,01; 0,03; 0,05) được thực hiện nhằm nâng cao độ dẫn điện trong khi vẫn duy trì hệ số Seebeck ở mức cao. Các đơn tinh thể $In_{2-x}Sn_xSe_3$ được chế tạo bằng phương pháp gradient nhiệt độ cho thấy độ kết tinh tốt và cấu trúc lớp rõ rệt. Kết quả đo đạc cho thấy việc pha tạp Sn giúp cải thiện đồng thời độ dẫn điện và hệ số Seebeck so với mẫu không pha tạp, ngoại trừ mẫu có x = 0,05. Đặc biệt, mẫu $In_{1,97}Sn_{0,03}Se_3$ đạt hệ số công suất tại 400 K cao hơn khoảng 111 lần so với mẫu In_2Se_3 thuần. Kết quả này chứng minh rằng pha tạp Sn là một hướng đi hiệu quả để cải thiện tính chất nhiệt điện của đơn tinh thể In_2Se_3.

Từ khóa: In_2Se_3, đơn tinh thể, pha tạp Sn, nhiệt điện.

GIỚI THIỆU

Giải quyết vấn đề về năng lượng, đặc biệt năng lượng sạch và tái tạo, là ưu tiên hàng đầu hiện nay. Trong số các hướng tiếp cận, chuyển đổi nhiệt năng dư thừa thành điện năng bằng vật liệu nhiệt điện (thermoelectric materials) thu hút sự quan tâm lớn. Hiệu suất của vật liệu nhiệt điện được đánh giá thông qua hệ số phẩm chất nhiệt điện (thermoelctric figure of merit, ZT):

$$ZT = \frac{S^2\sigma T}{\kappa}$$

trong đó: S là hệ số Seebeck, σ là độ dẫn điện, κ là độ dẫn nhiệt toàn phần và T là nhiệt độ tuyệt đối. Tích $S^2\sigma$ được gọi là hệ số công suất (power factor, PF) [1-3]. ZT phụ thuộc chặt chẽ vào các đặc tính truyền dẫn của hạt tải (nồng độ, độ linh động) và cấu trúc vi mô của vật liệu. Nồng độ và độ linh động của hạt tải ảnh hưởng đồng thời đến S, σ và κ; trong khi đó, yếu tố cấu trúc chi phối các cơ chế truyền dẫn, tán xạ và phân bố năng lượng, đặc biệt trong quá trình dẫn nhiệt. Các chiến lược nâng cao ZT thường gồm: (1) điều chỉnh nồng độ hạt tải để tối ưu PF và (2) thiết kế cấu trúc vi mô/nano nhằm tăng cường tán xạ phonon, giảm κ mà không làm suy giảm đáng kể σ [4-6].

Trong các vật liệu cấu trúc phân lớp, sự khác biệt về cơ chế liên kết trong một lớp và liên kết giữa các lớp với nhau dẫn đến các đặc tính truyền nhiệt và điện riêng biệt. Trong số đó, các tinh thể chalcogenide cấu trúc phân lớp có liên kết cộng hóa trị trong một lớp mạnh và liên kết van der Waals giữa các lớp yếu nhận được sự quan tâm lớn, ví dụ Bi_2Te_3, Sb_2Te_3, In_4Se_3, SnSe,… [7-10]. Gần đây, kỹ thuật tạo cấu trúc nano trong các vật liệu này đã giúp nâng ZT lên 1-2,2 trong khoảng nhiệt độ từ nhiệt độ phòng đến dưới 400 °C [9-12].

Bên cạnh các vật liệu truyền thống, In_2Se_3 cũng nhận được nhiều sự quan tâm nhờ độ dẫn nhiệt thấp. Hợp chất này tồn tại ở nhiều pha (α, β, γ và δ) [13,14], trong đó α-In_2Se_3 và γ-In_2Se_3 đạt ZT lần lượt 0,25 tại 884 K và 0,2 tại 673 K [15, 16]. Tuy nhiên, PF của In_2Se_3 tinh khiết còn tương đối thấp, do điện trở suất cao. Pha tạp nguyên tố là giải pháp hiệu quả để tối ưu hóa nồng độ hạt tải và nâng cao PF. Ví dụ, pha Ag vào In_2Se_3 bằng phương pháp nóng chảy đã nâng ZT lên 0,63 ở 884 K [15].

Trong nghiên cứu này, chúng tôi lựa chọn Sn là nguyên tố pha tạp vì bán kính ion của nó gần với In^{3+}, cho phép thay thế vị trí In mà không gây biến dạng mạng đáng kể, đồng thời cung cấp thêm điện tử, giúp điều chỉnh độ dẫn điện. Theo khảo sát các tài liệu nghiên cứu, hiện chưa có công bố nào đề cập đến ảnh hưởng của nguyên tố Sn pha tạp lên cấu trúc tinh thể cũng như các tính chất nhiệt điện của vật liệu đơn tinh thể In_2Se_3. Các đơn tinh thể In_2Se_3 pha tạp Sn ($In_{2-x}Sn_xSe_3$, x = 0; 0,01; 0,03; 0,05) đã được chế tạo thành công bằng phương pháp gradient nhiệt độ. Pha tạp Sn đã nâng đồng thời độ dẫn điện và hệ số Seebeck, giúp PF của mẫu $In_{1,97}Sn_{0,03}Se_3$ tăng khoảng 111 lần so với mẫu không pha tạp tại 400 K. Kết quả nghiên cứu là tiền đề cho các khảo sát về tối ưu điều kiện chế tạo để tăng hiệu ứng nhiệt điện trong đơn tinh thể In_2Se_3.

THỰC NGHIỆM

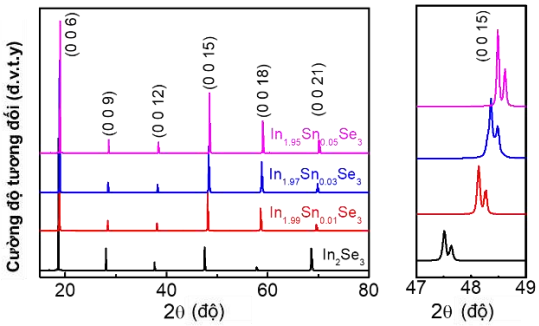
Đơn tinh thể In_2Se_3 pha tạp Sn được chế tạo bằng phương pháp gradient nhiệt độ. Đầu tiên, vật liệu có độ tinh khiết cao (bột In 99,9 %, Se 99 % và Sn 99,99 %) được cân theo tỷ lệ $In_{2-x}Sn_xSe_3$ (x = 0; 0,01; 0,03; 0,05) lần lượt với tổng khối lượng 3 g. Sau đó, các loại bột được trộn với nhau, đưa vào ống ampoule thạch anh, hút chân không và bịt kín dưới áp suất khoảng 10^{-4} Torr. Sau đó, ống ampoule thạch anh được hút chân không và bịt kín bên trong một ống ampoule thạch anh lớn hơn khác để ngăn chặn quá trình oxy hóa. Tiếp theo, các ống ampoule được đưa vào lò nung thẳng đứng. Nhiệt độ trong lò được tăng từ nhiệt độ phòng lên 1273 K trong vòng 70 giờ. Khi đạt đến nhiệt độ này, lò nung được duy trì ở 1273 K trong 16 giờ trước khi được làm nguội chậm xuống 1023 K với tốc độ kiểm soát 1 Kh^{-1}. Cuối cùng, lò nung được làm nguội đến nhiệt độ phòng trong khoảng 35 giờ, sau đó các đơn tinh thể In_2Se_3 pha tạp Sn có thể thu nhận được.

Cấu trúc tinh thể của các mẫu composite được khảo sát bởi nhiễu xạ tia X (XRD) sử dụng bức xạ Cu Kα với tốc độ quét là 2° min^{-1} trong khoảng góc quét từ 10°-80°. Cấu trúc phân lớp trong đơn tinh thể In_2Se_3 pha tạp Sn được quan sát bằng kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FE-SEM) ở 15 kV. Phép đo độ dẫn điện và hệ số Seebeck được thực hiện bằng hệ thống đo lường tính chất vật lý (PPMS) trong khoảng nhiệt độ từ 200-400 K.

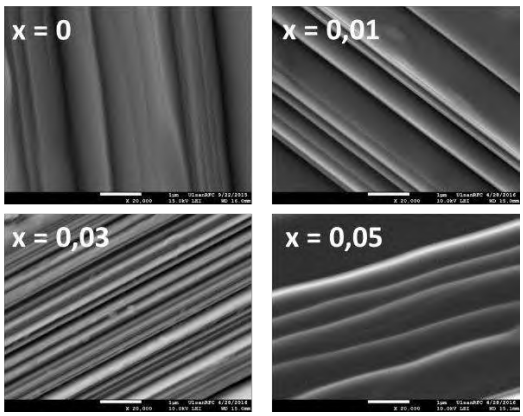
KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) của các đơn tinh thể $In_{2-x}Sn_xSe_3$ với các nồng độ pha tạp Sn khác nhau (x = 0; 0,01; 0,03; 0,05) được đo trên mặt phẳng song song với các lớp tinh thể ở nhiệt độ phòng và trình bày trong Hình 1. Tất cả các đỉnh nhiễu xạ chính đều có hình dạng sắc nét và cường độ cao, phù hợp với pha α-In_2Se_3 có cấu trúc hình thoi, được xác định dựa trên dữ liệu chuẩn JCPDS số 34-0455. Các đỉnh nhiễu xạ (00l) đặc trưng (với l = 6, 9, 12, 15, 18, 21), cho thấy vật liệu có cấu trúc lớp rõ rệt và sự định hướng tinh thể ưu tiên theo phương trục c. Không phát hiện sự xuất hiện của pha thứ cấp hay tạp chất, ngoại trừ mẫu có x = 0,05, cho thấy độ tinh khiết pha cao của các mẫu tổng hợp. Độ bán rộng (FWHM) của đỉnh (006) được ước tính nhỏ hơn 0,05° đối với tất cả các mẫu, phản ánh chất lượng kết tinh cao của các đơn tinh thể In_2Se_3 pha tạp Sn.

Đỉnh (0015) được phóng to để thấy rõ hơn xu hướng dịch chuyển của các đỉnh nhiễu xạ về phía góc 2θ lớn hơn khi nồng độ Sn tăng, cho thấy sự giảm nhẹ hằng số mạng tinh thể. Hiện tượng này được lý giải bởi sự thay thế nguyên tử In bằng các nguyên tử Sn có bán kính ion nhỏ hơn (62 pm so với 55 pm), dẫn đến sự co lại của ô mạng tinh thể.



Hình 1: XRD của các mẫu $In_{2-x}Sn_xSe_3$ (x = 0; 0,01; 0,03; 0,05)

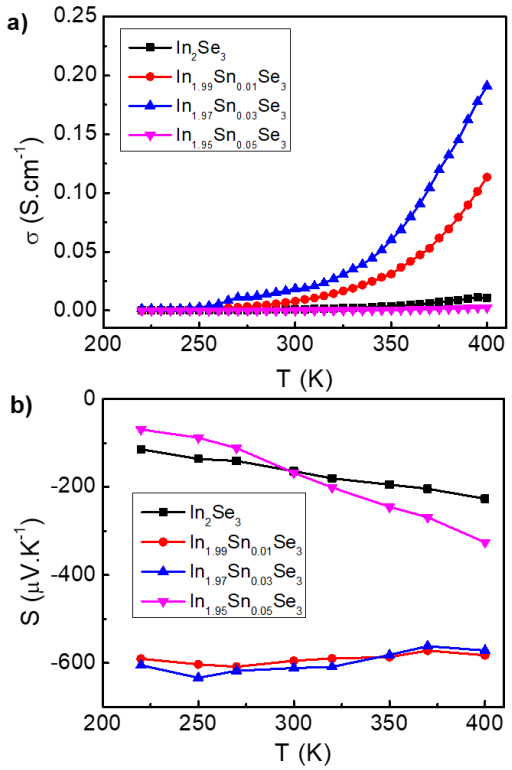


Hình 2: Ảnh FE-SEM chụp các cạnh sau khi tách lớp của các mẫu $In_{2-x}Sn_xSe_3$ (x = 0; 0,01; 0,03; 0,05)

Cấu trúc phân lớp của $In_{2-x}Sn_xSe_3$ đã được nghiên cứu thông qua kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường như được mô tả trong Hình 2. Ảnh chụp FE-SEM cho thấy tất cả các mẫu vẫn duy trì cấu trúc lớp của In_2Se_3 trong khi các tỉ lệ Sn khác nhau được pha tạp vào vật liệu. Dựa trên các kết quả XRD và FE-SEM, chúng tôi kết luận rằng các đơn tinh thể $In_{2-x}Sn_xSe_3$ được chế tạo thành công bằng phương pháp gradient nhiệt độ.

Hình 3 trình bày sự phụ thuộc của độ dẫn điện (σ) và hệ số Seebeck (S) theo nhiệt độ trong khoảng từ 220 K đến 400 K đối với các đơn tinh thể $In_{2-x}Sn_xSe_3$ với các nồng độ Sn khác nhau (x = 0; 0,01; 0,03; 0,05). Tất cả các mẫu đều thể hiện đặc tính bán dẫn với độ dẫn điện tăng dần khi tăng nhiệt độ của phép đo (như được thể hiện trong Hình 3a). Đáng chú ý, các mẫu pha tạp Sn với x = 0,01 và 0,03 có độ dẫn điện tăng đáng kể so với mẫu In_2Se_3 không pha tạp trong toàn dải nhiệt độ khảo sát. Mẫu $In_{1,97}Sn_{0,03}Se_3$ thể hiện độ dẫn điện cao nhất, đạt khoảng 0,22 Scm^{-1} ở 400 K. Tuy nhiên, quy luật tăng

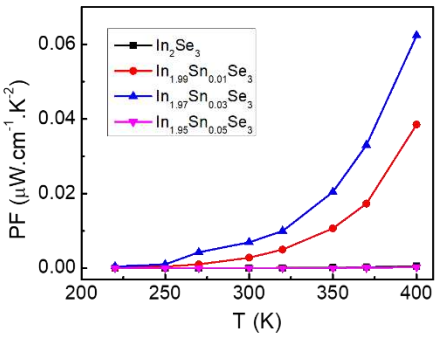
độ dẫn điện không tỉ lệ với nồng độ pha tạp Sn. Khi hàm lượng Sn tăng lên đến x = 0,05, độ dẫn điện lại suy giảm mạnh và thấp hơn cả mẫu không pha tạp. Hiện tượng này cho thấy rằng việc pha tạp quá mức có thể làm phát sinh khuyết tật mạng hoặc hình thành các pha thứ cấp không mong muốn, làm suy giảm độ linh động của hạt tải và ức chế cơ chế dẫn điện. Để hiểu rõ hơn về cơ chế này, chúng ta cần có các phép phân tích về nồng độ, độ linh động của hạt tải (thông qua đo Hall) cũng như khảo sát vi cấu trúc và thành phần hóa học bằng các kỹ thuật như TEM, EDS hoặc XPS. Trong khuôn khổ nghiên cứu này, chúng tôi chỉ bước đầu kết luận rằng, sự pha tạp Sn ở mức độ phù hợp (x ≈ 0,01-0,03) đã cải thiện đáng kể độ dẫn điện của In_2Se_3, trong khi hàm lượng Sn vượt quá ngưỡng tối ưu có thể gây tác động tiêu cực đến đặc tính dẫn điện của vật liệu.



Hình 3: Sự phụ thuộc của (a) độ dẫn điện và (b) hệ số Seebeck theo nhiệt độ của $In_{2-x}Sn_xSe_3$ (x = 0; 0,01; 0,03; 0,05)

Hình 3b biểu diễn sự thay đổi của hệ số Seebeck theo nhiệt độ trong khoảng 220-400 K đối với các mẫu $In_{2-x}Sn_xSe_3$ (x = 0; 0,01; 0,03; 0,05). Tất cả các mẫu đều thể hiện giá trị S âm trong toàn bộ dải nhiệt độ khảo sát, cho thấy các hạt tải chủ yếu là electron (bán dẫn loại n). Mẫu In_2Se_3 không pha tạp có giá trị của hệ số Seebeck nhỏ nhất, dao động từ khoảng 114-227 μV K^{-1} khi tăng nhiệt độ. Trong khi đó, các mẫu pha tạp Sn thể hiện giá trị Seebeck có độ lớn tăng đáng kể, ngoại trừ mẫu x = 0,05. Đáng chú ý mẫu $In_{1,99}Sn_{0,01}Se_3$ và $In_{1,97}Sn_{0,03}Se_3$ có giá trị Seebeck lớn nhất với giá trị S dao động từ 572-634 μVK^{-1}. Kết quả này cho thấy pha tạp Sn ở mức thấp có thể làm thay đổi mật độ trạng thái điện tử hoặc điều chỉnh nồng độ hạt tải theo hướng tối ưu, từ đó nâng cao đáng kể hiệu ứng Seebeck.

Hệ số công suất nhiệt điện của vật liệu được xác định thông qua độ dẫn điện và hệ số Seebeck theo công thức: PF = $S^2\sigma$, đặc trưng cho khả năng chuyển đổi nhiệt - điện của vật liệu. Hình 4 biểu diễn kết quả tính toán PF theo nhiệt độ của các mẫu $In_{2-x}Sn_xSe_3$. Sự kết hợp giữa hệ số Seebeck cao và độ dẫn điện được cải thiện đã dẫn đến sự gia tăng đáng kể PF ở các mẫu pha tạp Sn so với mẫu In_2Se_3 tinh khiết. Trong số các mẫu khảo sát, mẫu $In_{1,97}Sn_{0,03}Se_3$ cho thấy hiệu suất tối ưu với PF đạt giá trị cao nhất trong toàn dải nhiệt độ, nhờ sự cân bằng giữa hệ số Seebeck lớn và độ dẫn điện vượt trội.



Hình 4: Sự phụ thuộc của hệ số công suất nhiệt điện (PF) theo nhiệt độ của $In_{2-x}Sn_xSe_3$ (x = 0; 0,01; 0,03; 0,05)

Tại 400 K, hệ số công suất của mẫu $In_{1,97}Sn_{0,03}Se_3$ cao hơn khoảng 111 lần so với mẫu không pha tạp, cho thấy hiệu quả rõ rệt của việc pha tạp Sn ở mức độ phù hợp. Trong khi đó, mẫu $In_{1,99}Sn_{0,01}Se_3$ dù có hệ số Seebeck cao nhất, nhưng độ dẫn điện lại thấp hơn, dẫn đến giá trị PF không vượt trội bằng. Đối với mẫu pha tạp ở nồng độ cao nhất (x = 0,05), cả độ dẫn điện và hệ số Seebeck đều giảm, khiến hệ số công suất giảm xuống mức thấp nhất trong các mẫu khảo sát. Kết quả này cho thấy rằng có một nồng độ Sn tối ưu (x ≈ 0,03) để đạt được sự cộng hưởng giữa vận chuyển điện tích và hiệu ứng nhiệt điện, từ đó tối đa hóa hệ số công suất. Việc pha tạp quá ít không đủ để cải thiện độ dẫn điện, trong khi pha tạp quá mức có thể gây khuyết tật mạng hoặc làm suy giảm chất lượng tinh thể, ảnh hưởng tiêu cực đến hiệu suất nhiệt điện của vật liệu.

KẾT LUẬN

Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã khảo sát ảnh hưởng của pha tạp Sn lên cấu trúc tinh thể và tính chất nhiệt điện của các đơn tinh thể $In_{2-x}Sn_xSe_3$ (x = 0; 0,01; 0,03; 0,05) được chế tạo thành công bằng

phương pháp gradient nhiệt độ. Kết quả thu được, tất cả các mẫu có cấu trúc lớp với định hướng tinh thể tốt theo phương c và độ kết tinh cao. Cả độ dẫn điện và hệ số Seebeck ở các mẫu pha tạp tăng lên đáng kể đã đẩy hệ số công suất tăng khoảng 111 lần ở mẫu $In_{1,97}Sn_{0,03}Se_3$ so với mẫu không pha tạp tại 400 K. Kết quả này là tiền đề cho các nghiên cứu tính chất nhiệt điện của In_2Se_3 thông qua việc tối ưu hóa nồng độ pha tạp và quy trình chế tạo để nâng cao đặc tính nhiệt điện của vật liệu.

Lời cảm ơn: Nghiên cứu được thực hiện dưới sự tài trợ của Trường Đại học Nha Trang, mã số đề tài: TR2023-13-30.

Tài liệu tham khảo

1. B. Poudel et al., High-Thermoelectric Performance of Nanostructured Bismuth Antimony Telluride Bulk Alloys, Science, 320, 5876, 634-638 (2008).
2. L.D. Zhao, S.H. Lo, Y. Zhang, H. Sun, G. Tan, C. Uher, C. Wolverton, V.P. Dravid, M.G. Kanatzidis, Ultralow Thermal Conductivity and High Thermoelectric Figure of Merit in SnSe Crystals, Nature, 508 (7496), 373-377 (2014).
3. X. Yan, B. Poudel, Y. Ma, W. Liu, G. Joshi, H. Wang et al., Experimental studies on anisotropic thermoelectric properties and structures of n-type $Bi_2Te_{2.7}Se_{0.3}$, Nano Lett., 10, 3373-3378 (2010).
4. J.P. Heremans et al., Enhancement of Thermoelectric of the Electronic Density of States, Science, 321, 554-557 (2008).
5. B. Yu et al., Enhancement of Thermoelectric Properties by Modulation-Doping in Silicon Germanium Alloy Nanocomposites, Nano Lett., 12 (4), 2077-2082 (2012).
6. J.P. Heremans, B. Wiendlocha, and A.M. Chamoire, Resonant levels in bulk thermoelectric semiconductors, Energy Environ. Sci., 5 (2), 5510-5530 (2012).
7. T. Deng et al., Room-temperature exceptional plasticity in defective Bi_2Te_3-based bulk thermoelectric crystals, Science, 386 (6726), 1112-1117 (2024).
8. Y. Sun et al., Sb_2Te_3 based alloy with high thermoelectric and mechanical performance for low-temperature energy harvesting, Nano Energy, 107, 108176 (2023).
9. J.S. Rhyee, K. Lee, S. Lee et al., Peierls distortion as a route to high thermoelectric performance in $In_4Se_{3-\delta}$ crystals. Nature 459, 965-968 (2009).
10. A. Duong, V. Nguyen, G. Duvjir et al., Achieving ZT=2.2 with Bi-doped n-type SnSe single crystals. Nat Commun 7, 13713 (2016).
11. S. Il Kim et al., Dense dislocation arrays embedded in grain boundaries for highperformance bulk thermoelectrics, Science, 348, 6230, 109-115 (2015).
12. K. Biswas et al., Corrigendum: High-performance bulk thermoelectrics with allscale hierarchical architectures, Nature, 490, 7421, 570-570 (2012).
13. G. Han, Z.G. Chen, J. Drennan, J. Zou, Indium Selenides: Structural Characteristics, Synthesis and Their Thermoelectric Performances. Small, 10, 2747-2765 (2014).
14. J. Li, H. Li, X. Niu, and Z. Wang, Low-Dimensional In_2Se_3 Compounds: From Material Preparations to Device Applications, ACS Nano, 15, 18683-18707 (2021).
15. J.L. Cui, X.J. Zhang, Y. Deng, H. Fu, Y.M. Yan, Y.L. Gao, Y.Y. Li, Modified structures and improved thermoelectric property in Ag-added polycrystalline In_2Se_3, Scr. Mater., 64, 510-512 (2011).
16. J.H. Yim, H.H. Park, H.W. Jang, M.J. Yoo, D.S. Paik, S. Baek, J. S. Kim, Thermoelectric properties of indium-selenium nanocomposites prepared by mechanical alloying and spark plasma sintering, J. Electron. Mater., 41, 1354-1359 (2012).

SPHERICAL TRIBOELECTRIC NANOGENERATOR FOR VIBRATION ENERGY HARVESTING

Toan Van Nguyen, Thanh Nam Nguyen, Thau Xuan Nguyen, and Tien Anh Nguyen*

Department of Physics, Le Quy Don Technical University, Hanoi, Vietnam

*Email: anhnt@lqdtu.edu.vn

Abstract:

Over the past decade, triboelectric nanogenerators (TENGs) have emerged as a promising technology for harvesting mechanical energy, owning to their simplicity, affordability, and ability to generate electricity from various types of motion. This advancement has made TENGs particularly appealing for small electronic devices, sensor networks, and Internet of Things (IoT) applications. However, traditional TENG designs are typically optimized for unidirectional motion, limiting their efficiency in capturing energy from multidirectional vibrations. To address this limitation, we propose a spherical TENG (S-TENG) that can efficiently harvest vibration energy from all directions. The device employs a rolling glass sphere inside a hollow shell, with Teflon and paper as the key components. These materials are lightweight, cost-effective, exhibit high triboelectric properties, and they are readily commercially available, making the device suitable for large-scale applications. Experimental results demonstrate that the S-TENG generates an open-circuit voltage of 4-6 V and a short-circuit current of approximately 3 μA under low-amplitude vibration conditions. These results highlight the device's potential for powering small, self-powered electronics in low-frequency, random vibration environments, such as those in marine environments, vehicles, or ships.

Keyword: Triboelectric, Nanogenerator, Energy harvesting, S-TENG.

INTRODUCTION

Clean and sustainable energy sources are becoming increasingly important for small electronics, sensor networks, and IoT devices [1-3]. To address this demand, TENGs, which function through the triboelectric effect and electrostatic induction, offer a promising solution due to their simple design, using cost-effective materials, and capability to convert mechanical motion into electricity [4, 5].

Low-frequency vibrations from ocean waves, vehicles, and ships are abundant but underexploited [6, 7]. However, conventional TENGs typically designed for unidirectional motion, limiting their efficiency in these dynamic environments [4]. To address this limitation, we propose a novel S-TENG device that can harvest vibration energy from all directions, using a rolling glass sphere inside a hollow shell. The device employs Teflon and paper as key components. These lightweight, cost-effective materials, highly triboelectric properties materials, are commercially available.

Experimental results show that the fabricated S-TENG generates an open-circuit voltage of 4-6 V and a short-circuit current of approximately 3 μA under low-amplitude vibrations conditions. These results demonstrate its potential for powering small, self- powered electronic devices in low-frequency, random vibration environments.

EXPERIMENTS

Figure 1 illustrates the 3D design and photographs of the fabricated spherical triboelectric nanogenerator. Specifically, Fig.1(a) presents a 3D schematic of a single triboelectric nanogenerator (TENG) unit with dimensions of 5×5 cm². The TENG unit comprises a pair of copper or aluminum electrodes, a triboelectric material pair consisting of printing paper and Teflon film, and a mica substrate for mechanical support. A polyethylene (PE) film serves as an elastic spacer layer to facilitate the contact-separation motion critical for energy harvesting. The configuration and fabrication of these single TENGs units follow methods described in our recent works [8, 9]. Figure 1(b) shows the schematic of the S-TENG, with five individual TENG units integrated in parallel inside a transparent acrylic sphere. A glass ball (weighing 20 g, 40 mm in diameter) is centrally positioned to facilitate energy harvesting from multi-directional, low-frequency mechanical vibrations induced by TENGs. Figure 1(c) depicts a photograph of the fabricated S-TENG device encapsulated in transparent acrylic spheres.

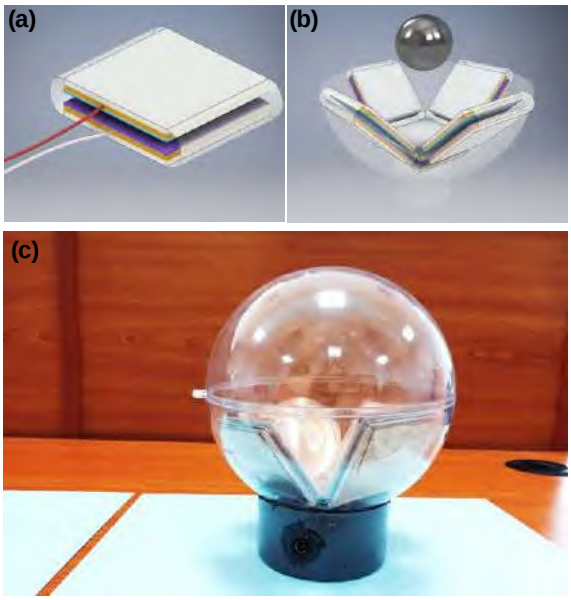


Figure 1. a) 3D schematic illustration of a single TENG unit, b) Conceptual design of a spherical triboelectric nanogenerator (S-TENG), and c) Photograph of the fabricated S-TENG

The output signal of the S-TENG, including open-circuit voltage and short-circuit current was measured using an Oscilloscope (GDS-1102B) and a Dual measurement digital Multimeter (GDM-8342).

RESULTS AND DISCUSSION

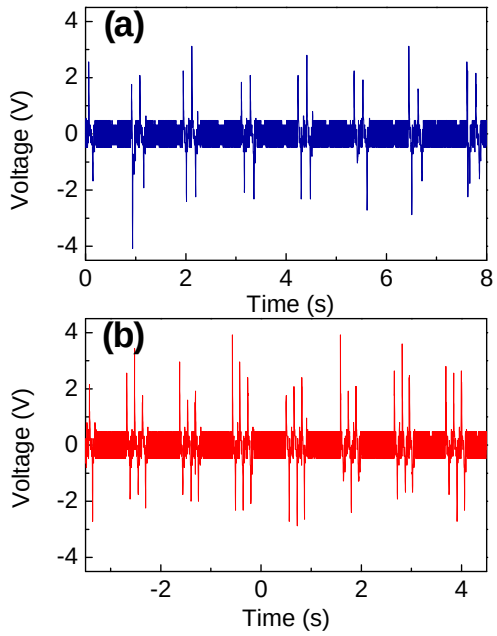


Figure 2. The open-circuit voltage signals of the single TENG under fingertip tapping: a) Two consecutive taps; b) Three consecutive taps

When subjected to gentle manual tapping, individual TENG units exhibited a clear and stable open-circuit voltage response as demonstrated in our previous works [8, 9]. The voltage signals appeared as distinct oscillating pulses with a peak-to-peak amplitude of approximately 4-6 V with a fast response time to mechanical excitation. These results are primarily attributed to the triboelectric effect and electrostatic induction, resulting from frictional contact between dissimilar materials, which generates surface charge transfer, and subsequent relative motion, which induces a potential difference between electrodes. Figure 2(a) shows the voltage output corresponding to two consecutive tapping events, while Fig. 2(b). corresponds to three consecutive taps. The number and position of the voltage peaks accurately reflect the number of mechanical inputs, demonstrating the device's high sensitivity to discrete mechanical stimuli an capability for various applications.

Figure 3 shows the results of the S-TENG when subjected to gentle shaking to induce horizontal oscillation of the glass sphere, whereby three of the five TENG units are activated (Fig. 3(a)) and circular shaking to induce a circular trajectory of the glass sphere, whereby four TENG units surround the spherre are activated (Fig. 3(b)). These results demonstrate that the open-circuit voltage peak-to-peak reaches a average range of 3-6 V, which is suitable for powering small electronic devices, such as sensors or IoT nodes, or for storage in capacitors.

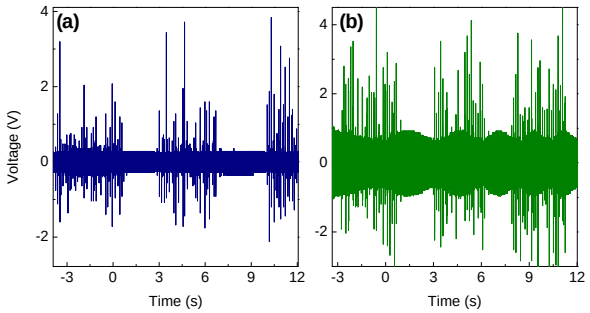


Figure 3. Open-circuit voltage signals of the fabricated S-TENG

Figure 4 shows the short-circuit current of the S-TENG under the two shaking conditions described above. The results demonstrate that the S-TENG can provide a short-circuit current of ranging from 2-3 µA.

The experimental results demonstrating the capability of the fabricated S-TENG to power low-power electronic equipments are presented in Fig. 5. The alternating current generated by the S-TENG from low-frequency mechanical vibration is

rectified and stored in capacitors with a total capacitance of 8.7 µF, as shown in Fig. 5(a). This stored electrical energy is sufficient to power six commercial LEDs (Fig. 5(b)) or directly power a handheld calculator, as illustrated in Fig. 5(c-d), demonstrating its potential for low-power applications.

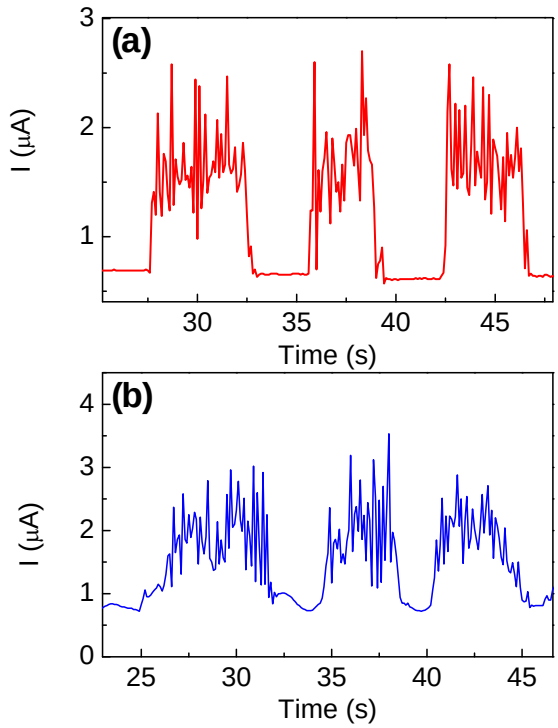


Figure 4. The short-circuit current of the S-TENG

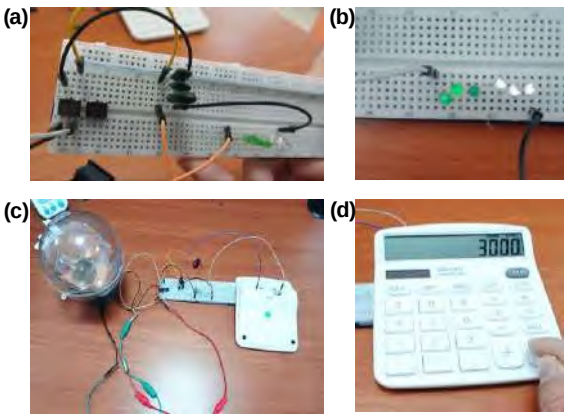


Figure 5. Application of the S-TENG for powering low-power electronic devices

Owing to its spherical configuration and lightweight design, the fabricated S-TENG exhibits potential for harvesting diverse ambient vibrational energy sources, such as ocean waves, vehicle-induced vibrations, or building structural oscillations, for various applications. Further investigations on the device's stability, durability, and output performance optimization will be carried out in future studies.

CONCLUSION

This report presents the design, fabrication, and basic output performance characterization of the S-TENGs. The results demonstrate that the device effectively harvests and convert low-frequency, low-amplitude mechanical vibrations into electrical energy. The open-circuit voltage of the S-TENG can reach 4-6 V, and the short-circuit current ranges from 2-3 µA. The device is capable of powering small electronic devices such as LEDs and handheld calculators, indicating its potential for applications in the field of green energy.

References

1. S. Ahmed, A. Ali, A. D'Angola, Sustainability, 16, pp. 1749 (2024).
2. E.J. Anthony, Advances in Electrical Engineering, Electronics and Energy, 1, pp. 100026 (2021).
3. X. Fan, X. Liu, W. Hu, C. Zhong, J. Lu, InfoMat, 1, pp. 130-139 (2019).
4. V.-L. Trinh, C.-K. Chung, processes, 11, pp. 2796 (2023).
5. H. Zhang, L. Yao, L. Quan, X. Zheng, Nanotechnology Reviews, 9, pp. 610-625 (2020).
6. C. Song, X. Zhu, M. Wang, P. Yang, L. Chen, L. Hong, W. Cui, Sustainable Energy Technologies and Assessments, 53, pp. 102767 (2022).
7. A. Chandrasekhar, V. Vivekananthan, G. Khandelwal, S.-J. Kim, ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 8, pp. 4120-4127 (2020).
8. T.V. Nguyen, T.X. Nguyen, N.T. Nguyen, T.-A. Nguyen, Journal of Renewable Energy and Environment, 12, pp. 33-39 (2025).
9. V.T. Nguyen, N.T. Nguyen, and T.A. Nguyen, Journal of Science and Technique 1, pp. 7-17 (2023).

INVESTIGATING AND OPTIMIZING MICRO-NANOSTRUCTURED FUNCTIONAL LAYERS FOR TRIBOELECTRIC NANOGENERATORS

Minh Phong Nguyen[1], Hoai Phuong Vo[1], Duc San Nguyen[2], Minh Doan Nguyen[1], Phuong Hoai Nam Nguyen[1], The Long Phan[1], Tuan Canh Nguyen[1,*]

[1]Faculty of Engineering Physics and Nanotechnology, VNU University of Engineering and Technology
[2]Institute of Materials Science, Vietnam Academy of Science and Technology

[*]Email: canhnt@vnu.edu.vn

Abstract:

The rapid development of the Internet of Things (IoT) and the escalating energy crisis necessitate the exploration of novel energy sources. Triboelectric nanogenerators (TENGs), which can convert mechanical energy into electricity, have seen rapid advancements in recent years, garnering the attention of global researchers. To enhance TENGs performance and expand their applications, extensive efforts have focused on both improving the surface charge density (σ) and developing innovative structures and modes. Currently, four fundamental TENGs working modes have been established: vertical contact-separation (CS) mode, lateral sliding (LS) mode, single-electrode (SE) mode, and freestanding triboelectric-layer (FT) mode. Each mode possesses distinct structural characteristics, material selections, and specific mechanical triggering configurations. In this work, we investigated and improved the performance of CS mode TENGs by exploring numerous functional materials, including silk, Nylon 66, rubber, Teflon, Polyethylene (PE), Paper, Kapton, Polyvinyl alcohol (PVA), Polyvinyl chloride (PVC). Considered the most effective and facile method to continuously produce micro-/nanofibers from various materials, the electrospinning technique was chosen for this study to generate uniform nanofibrous structures. The output performance of a CS-TENG featuring a multi-layer structure of Cu/Electrospun-PVC/Electrospun-PVA/Cu yielded a maximum current of 68 μA, the average open-circuit voltage of 70.2 V, and a maximum current density of 2.72 μA cm^{-2}

Keywords: Electrospun PVA, PVC, TENGs, Triboelectric.

INTRODUCTION

The depletion of fossil fuels and their negative environmental impacts necessitate the development of sustainable energy conversion technologies. Among these, triboelectric nanogenerators (TENGs), first introduced in 2012, demonstrate efficiency in transducing low-frequency ambient mechanical energy into electrical energy. The operating principle of TENGs is a coupling of contact electrification and electrostatic induction [1, 2]. Fig. 1 illustrates the basic structure of TENG.

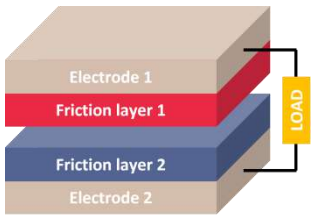


Fig 1. Basic structure of TENG

Depending on the type of mechanical motions, TENGs can be designed with various structures to suit specific requirements. Generally, their operation is classified into four main types: vertical contact-separation (CS) mode, lateral sliding (LS) mode, single-electrode (SE) mode, and freestanding triboelectric-layer (FT) mode [2, 3].

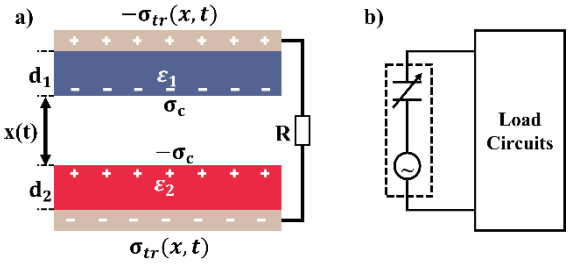


Fig 2. a) The displacement current model of a CS-TENG, b) The equivalent electrical circuit model of TENG

The schematic illustration of the CS-TENG's working principle is presented in Fig. 2. The working principle of TENGs can be described by the theory of Maxwell's displacement current.[4] The equation is given as follows:

$$J_D = \frac{\partial D}{\partial t} = \in \frac{\partial E}{\partial t} + \frac{\partial P_S}{\partial t} \qquad (1)$$

where: J_D is the displacement current density, D is the displacement field, $\in$ is the permittivity of the medium, E is the electric field, and P_S is the polarization induced by the surface static charges.

For simplified theoretical analysis and device design, an equivalent capacitor model has been established. This model treats the TENG as a variable capacitor whose terminal voltage is governed by the V-Q-x relationship:

$$V = -\frac{1}{C(x)} \times Q + V_{OC}(x) \qquad (2)$$

The output performance of a TENG is critically dependent on its surface charge density (σ), which is created after two materials make contact. A material's capacity to generate this charge is determined by its surface triboelectric polarity.[5,6] On the basis of this property, a triboelectric series has been developed from experimental data to guide material selection, as shown in Fig. 3.

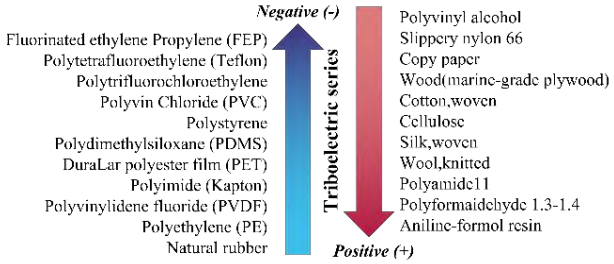


Fig 3. Triboelectric series

Most materials used for triboelectrification are dielectrics, with polymers being the most widely studied group. While many polymers and common materials have been utilized, their performance is often constrained by suboptimal surface morphology. To transcend these limitations, fabrication techniques that afford precise control over surface structure at the micro-nano scale are essential.[2,7] Several fabrication methods for polymer thin films are shown in Fig. 4.

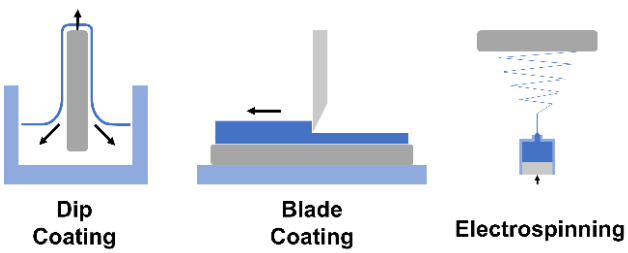


Fig 4. Polymer thin film fabrication techniques

Polymer thin films are usually made from precursor solutions, which are often characterized by high viscosity. Common fabrication methods include dip coating, blade coating, and electrospinning. While the first two methods fabricate solid, continuous films with a uniform thickness, electrospinning produces a porous film composed of uniform fibers.

In this study, we focus on the CS-TENG mode and systematically explore performance enhancement through morphological engineering of the triboelectric layers.

EXPERIMENTAL

Materials

The materials for this study were sourced from two main categories. The first category included commercially available items, such as paper, Nylon 66, Kapton tape, silk, rubber medical gloves, Teflon, Polyethylene (PE) food wrap, and copper foil for the electrodes. The second category consisted of materials for solution preparation: Polyvinyl chloride (PVC) powder was purchased from Macklin (China), and Polyvinyl alcohol (PVA) powder was obtained from XiLong Scientific (China). The solvents used were Tetrahydrofuran (THF) and Dimethylformamide (DMF), both supplied by XiLong Scientific, and deionized (DI) water.

CS-TENGs functional layer fabrication

The commercially available materials were prepared to serve as triboelectric layers. Each layer was first cut into a square shape with dimensions of 50×50 mm. Subsequently, these squares were directly attached to copper electrodes of the same size to form the functional components of the CS-TENG devices.

Two distinct polymer solutions were prepared for the fabrication of nanofiber membranes. First, a PVC solution was prepared by dissolving 1.37 g of PVC powder in 20 mL of a THF/DMF (1:1) mixtured solvent, followed by magnetic stirring at 1200 rpm and 60 °C for 4 hours. In a similar process, a PVA solution was made by dissolving 1.6 g of PVA powder in 20 mL of DI water and stirring at 1000 rpm and 90 °C for 8 hours. The resulting solutions were served as the supply solution for electrospinning process. The PVC solution was processed with a tip-to-collector distance of 170 mm,

a flow rate of 0.5 mL/h, and an applied voltage of 13 kV. For the PVA solution, the optimized electrospinning parameters were a 175 mm distance, a 0.75 mL/h flow rate, and a 17 kV voltage.

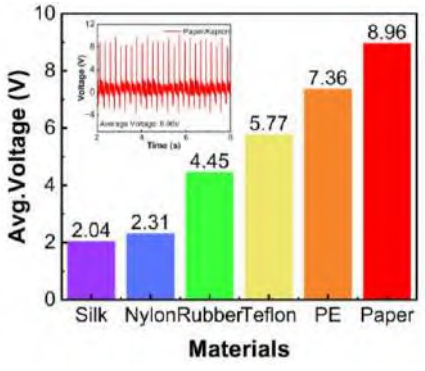
The morphological of electrospun PVC, PVA nanofibers thinfilm with microstructures were investigated using a scanning electron microscopy (SEM) technology (Hitachi S-4800 High Resolution SEM- Institute of Material Sciences, Vietnam Academy of Science and Technology). The membrane porosity was analyzed using ImageJ software. The output voltage and short-circuit current of the CS - TENGs, were measured by using Hantek DSO5120P 100 MHz Digital Oscilloscope. The data was collected and analyzed through Origin software.

RESULTS AND DISCUSSION

CS-TENG output performance with a fixed Kapton layer

The selection of Kapton tape as the fixed layer is attributed to its exceptional mechanical durability and chemical inertness, which establish it as a suitable reference for this study. The output performances are shown in Fig. 5.

The experimental data reveals that the Paper/Kapton TENG yielded the highest output, achieving an average voltage of 8.96 V, an average current of 8.77 µA, and a corresponding average current density of 0.351 µAcm^{-2}. This strong performance is due to the porous structure of paper. Its fine cellulose fibers (~20µm in diameter) increase the effective contact area for generating charge. In contrast, the Silk/Kapton device had the lowest output with an average voltage of 2.04 V. This difference is mainly because silk fibers have a larger diameter and the tightly woven structure of the silk material limits the available surface for charge transfer.



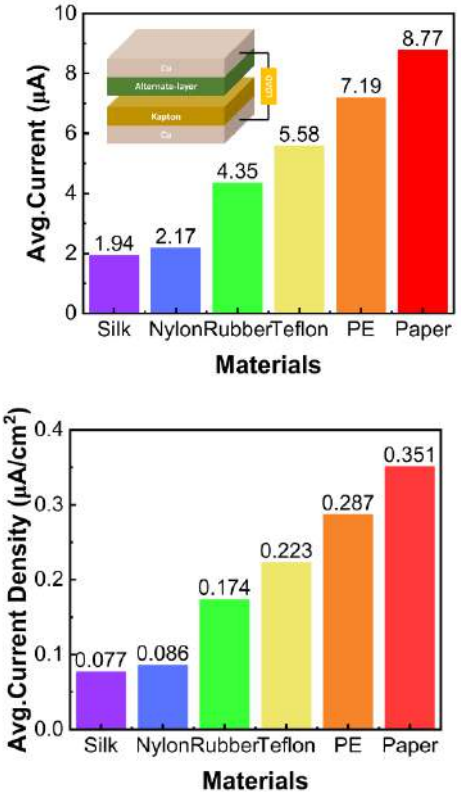


Fig 5. Voltage, current, and current density output of the Cu/Alternate-layer/Kapton/Cu multilayer structure CS-TENGs

Despite its decent performance, paper is not an ideal porous material as the fabrication process yields fibers with non-uniform cross-sections and a relatively flat surface from hot-pressing. To address these limitations and achieve enhanced structural control, the electrospinning method has been employed to produce highly uniform nanofiber membranes.

CS-TENG performance with a double-layer nanofiber structure

The PVC/PVA structure demonstrates that a porous morphology significantly enhances the energy conversion efficiency of the CS-TENGs. The output performance of the CS-TENG was significantly improved with the implementation of the PVC/PVA microfiber structure. The average output voltage considerably increased from 8.96 V for the Paper/Kapton structure to 70.2 V (Fig. 6a).

The corresponding average current and average current density were 68 µA and 2.72 µAcm^{-2}, respectively. This result clearly demonstrates the effectiveness of the porous microfiber membrane

structure in enhancing the energy conversion efficiency of the CS-TENGs. As shown in Fig. 6b and Fig. 6c, the membranes fabricated via the electrospinning method consist of uniform, nanoscale fibers. The PVA (8 wt%) membrane is composed of fibers with an average diameter of 254 nm, while the PVC (15 wt%) membrane features fibers with an average diameter of 335 nm. The porosity of the PVA membrane was determined to be 12 %, while the PVC membrane had a porosity of 18 %.

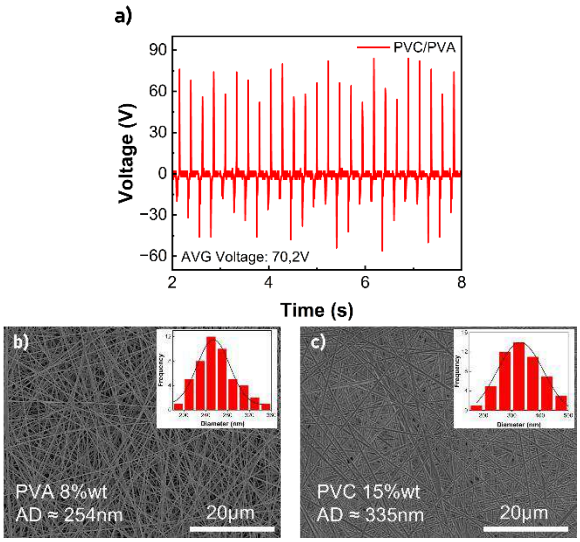


Fig 6. a) Voltage output of CS-TENG with a structure of Cu/PVC/PVA/Cu, b) SEM image of PVA (8%wt) film, and c) SEM image of PVC (15%wt) film

CONCLUSION

This study compared the performance of TENGs made from common materials against those fabricated from electrospun nanofiber membranes. The results showed that paper was the most effective common material due to its natural porous structure. However, by using electrospun PVC and PVA nanofiber membranes, the TENG's performance was enhanced by nearly 8-fold, achieving an average voltage of 70.2 V. This finding confirms that engineering the microstructure specifically by creating a uniform, porous surface with electrospinning is a highly effective strategy to significantly improve the energy conversion performance of TENGs.

Acknowledgements: This research has been done under the research project QG.24.34 «Study on the fabrication of electrospun nanofiber thin film based TENGs for wearable electronics and self-powered sensing» of Vietnam National University, Hanoi. Authors (a) and (b) made equivalent contributions to this study.

References

1. M. Han, X. Zhang, H. Zhang, Flexible and Stretchable Triboelectric Nanogenerator Devices: toward self-powered systems, John Wiley & Sons (2019).
2. Z.L. Wang, Y. Yang, J. Zhai, J. Wang, Handbook of Triboelectric Nanogenerators, Springer Nature (2023).
3. Z.L. Wang, Triboelectric nanogenerators as new energy technology and self-powered sensors - Principles, problems and perspectives, Faraday Discussions, 176, 447–458 (2014).
4. C. Wu, A. C. Wang, W. Ding, H. Guo, Z.L. Wang, Triboelectric Nanogenerator: A Foundation of the Energy for the New Era, Advanced Energy Materials, 9, 1802906 (2019).
5. Y. Liu, J. Mo, Q. Fu, Y. Lu, N. Zhang, S. Wang, S. Nie, Enhancement of Triboelectric Charge Density by Chemical Functionalization, Advanced Functional Materials, 30, 2004714 (2020).
6. L. Zhou, D. Liu, J. Wang, Z. L. Wang, Triboelectric nanogenerators: Fundamental physics and potential applications, Friction, 8, 481–506 (2020).
7. R. Zhang, H. Olin, Material choices for triboelectric nanogenerators: A critical review, EcoMat, 2, e12062 (2020).

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO GẠCH KHÔNG NUNG TỪ VẬT LIỆU TÁI CHẾ BẰNG PHƯƠNG PHÁP GEOPOLYMER HÓA ỨNG DỤNG TRONG XÂY DỰNG BỀN VỮNG

Vũ Thị Thao[1], Lê Mạnh Cường[2], Đoàn Minh Quân[1], Hoàng Thị Hoa[1], Vũ Duy Minh[1], Hoàng Như Phương[1], Nguyễn Tuấn Thành[1*], Trần Đức Đông[1,*]

[1]Khoa Vật lý kỹ thuật và Công nghệ Nano, Trường Đại học Công nghệ, ĐHQGHN (VNU-UET), Nhà E4, 144 Xuân Thủy, Cầu Giấy, Hà Nội
[2]Khoa Vật liệu xây dựng, Trường Đại học Xây dựng, Số 55 đường Giải Phóng, Hai Bà Trưng, Hà Nội

**Email: dongtd@vnu.edu.vn*

Tóm tắt:

Quá trình đô thị hóa và công nghiệp hóa đang làm gia tăng phát thải khí nhà kính, trong đó ngành xây dựng chiếm đến 37 % tổng phát thải toàn cầu (UNEP). Việc sử dụng gạch nung truyền thống tiêu tốn nhiều năng lượng, thúc đẩy nhu cầu nghiên cứu vật liệu thay thế bền vững. Nghiên cứu này chế tạo và đánh giá gạch không nung bằng phương pháp geopolymer hóa với các thành phần bao gồm tro bay, bã mía, tro trấu và hạt nano SiO_2 nhằm tận dụng nguồn chất thải rắn, hướng tới tiết kiệm năng lượng trong xây dựng. Kết quả cho thấy ở tỷ lệ thành phần tối ưu, mạng geopolymer được đồng nhất, gạch đạt khối lượng riêng 1,40 g/cm^3, cường độ chịu nén lên tới 10,18 MPa. Nhờ tính chất đặc biệt của geopolymer, độ thấm hút nước và khả năng cách nhiệt được cải thiện rõ rệt so với gạch truyền thống. Các kết quả ban đầu thu được đáp ứng tiêu chuẩn gạch xây dựng Việt Nam, cho thấy tiềm năng ứng dụng thực tiễn, góp phần giảm phát thải, hướng tới phát triển bền vững.

Từ khóa: Gạch không nung, geopolymer hóa, vật liệu tái chế, phát triển bền vững,…

GIỚI THIỆU

Trong bối cảnh công nghiệp hóa, đô thị hóa diễn ra mạnh mẽ, ngành xây dựng trở thành một trong những nguồn gây ô nhiễm lớn nhất. Theo Chương trình Môi trường Liên hợp quốc (UNEP), ngành xây dựng chiếm tới 37 % tổng lượng khí nhà kính toàn cầu. Nguyên nhân xuất phát từ việc sử dụng vật liệu xây dựng truyền thống, đặc biệt là gạch đất sét nung do quá trình sản xuất tiêu tốn nhiều nguyên liệu hóa thạch, sinh ra các khí thải độc hại như CO_2, NO_x, SO_x. Trước tình hình đó, các nghiên cứu gần đây cho thấy việc chuyển sang vật liệu bền vững như gạch không nung từ chất thải công nghiệp có thể giảm tới 80 % năng lượng tiêu thụ, vừa tận dụng các nguồn vật liệu sẵn có [1].

Trong xu hướng phát triển gạch không nung, gạch geopolymer sử dụng các vật liệu giàu alumino silicat như tro bay, tro trấu, xỉ lò hay cát thải, kết hợp với dung dịch kiềm như NaOH, Na_2SiO_3, để tạo thành một mạng lưới polymer ổn định mà không cần nung nhiệt cao [2]. Các nghiên cứu đầu tiên cho thấy gạch geopolymer có độ bền cơ học cao, khả năng chống thấm và cách nhiệt tốt, độ hút nước thấp [3]. Ngoài ra, việc bổ sung phụ gia sinh học như xơ dừa, vỏ trứng hay rơm rạ giúp nâng cao tính chất nhiệt, cơ học và khả năng kháng vi sinh trong điều kiện ẩm ướt [4]. Lachheb đã báo cáo rằng cường độ nén của gạch có thể đạt 59,53 MPa khi sử dụng bột bê tông tái chế và bột gạch vụn, đồng thời cải thiện khả năng chống thấm nhờ cấu trúc vi mô dày đặc [5]. Việc tận dụng nguồn chất thải rắn cũng thúc đẩy mô hình kinh tế tuần hoàn và sử dụng hiệu quả nguồn nguyên liệu sẵn có, giảm phát thải ra môi trường.

Tại Việt Nam, phát triển gạch không nung từ vật liệu tái chế là phù hợp với mục tiêu phát thải ròng bằng 0 vào năm 2050, đồng thời nằm trong các định hướng chính sách lớn như Chiến lược Quốc gia về biến đổi khí hậu (2022), PDP8 (2023) và JETP (2023). Việc áp dụng mô hình kinh tế tuần hoàn và sử dụng vật liệu carbon thấp trong đó có gạch geopolymer từ chất thải là điều cần thiết [6].

Mặc dù các nghiên cứu trước đó đã cho thấy tính khả thi với những ưu điểm về mặt cơ học và tính chất vật lý của gạch geopolymer. Tuy nhiên, phần lớn các nghiên cứu này tập trung vào một hoặc hai nguồn chất thải công nghiệp, chưa khai thác đầy đủ phụ phẩm nông nghiệp như vỏ trứng, tro trấu. Do đó, còn thiếu các đánh giá, so sánh về đặc tính cơ học, nhiệt và vật lý khi kết hợp với các phụ phẩm này. Việc tận dụng các phụ phẩm sẵn có, phù hợp với điều kiện thực tiễn tại Việt Nam không chỉ góp phần nâng cao tính ứng dụng mà còn hỗ trợ tận

dụng, giảm thiểu chất thải rắn, phát triển vật liệu xây dựng bền vững. Nghiên cứu này ứng dụng phương pháp geopolymer hóa với hỗn hợp tro bay, bã mía, tro trấu và nano SiO_2 để chế tạo gạch không nung, đồng thời phân tích cơ chế cải thiện tính chất qua tỷ lệ thành phần, hình thái và cấu trúc vật liệu. Kết quả nghiên cứu góp phần giảm áp lực chất thải rắn, hạn chế phát thải khí nhà kính và mở rộng ứng dụng vật liệu xây dựng bền vững tại Việt Nam.

THỰC NGHIỆM

Vật liệu và hóa chất

Tro bay, tro trấu và sợi bã mía được thu thập từ nguồn tự nhiên, làm khô trước khi sử dụng. Silicon dioxide (SiO_2, 99,5 %), natri silicat (Na_2SiO_3, 98 %) và sodium hydroxide (NaOH, 96 %) sản xuất từ Xilong, Trung Quốc. Tro bay và bã mía làm vật liệu nền, tro trấu cung cấp nguồn SiO_2 vô định hình còn nano SiO_2 thúc đẩy quá trình geopolymer hóa và lấp đầy vi lỗ rỗng, bốn mẫu gạch được chế tạo với hàm lượng tro trấu và SiO_2 thay đổi (Bảng 1).

Bảng 1: Thành phần % các mẫu thí nghiệm

Mẫu	Tro bay	Bã mía	Tro trấu	Nano SiO_2
1	70	1	28,5	0,5
2	70	1	28,0	1,0
3	70	1	27,5	1,5
4	70	1	27,0	2,0

Quy trình chế tạo

Nguyên liệu khô (tro bay, tro trấu, nano SiO_2, sợi bã mía) được cân theo tỷ lệ, trộn khô trong 5 phút. Sau đó, bổ sung dung dịch kiềm Na_2SiO_3, NaOH và trộn trong10 phút đến khi đồng nhất. Hỗn hợp được đổ vào khuôn thép, nén thủy lực ở 15 MPa trong 5 phút, để khô tự nhiên 24 giờ và sấy cưỡng bức đến khi khối lượng ổn định (sai số < 0,2 % giữa hai lần cân liên tiếp cách nhau 3 giờ). Thí nghiệm được lặp lại ba lần để đảm bảo độ tin cậy. Việc thay đổi tỷ lệ tro trấu và nano SiO_2 nhằm làm rõ vai trò của chúng trong việc điều chỉnh cấu trúc và khả năng đóng rắn của hệ geopolymer.

Phương pháp phân tích và đo đạc

Kích thước mẫu được đo tại ba vị trí để xác định giá trị trung bình. Cường độ nén xác định bằng thiết bị TSY-300B với tốc độ nén 0,5 MPa/s đến khi mẫu bị phá hủy, theo công thức $R_{\text{Nén}} = \frac{P}{S}$ trong đó P là tải trọng phá hủy (N), S là diện tích chịu nén (mm^2) và được so sánh với TCVN 6355-2:2009. Cường độ uốn đo trên mẫu 22×10,5×6 cm theo phương pháp ba điểm, khoảng cách gối đỡ l = 200 mm, xác định theo $R_{Uốn} = \frac{3Pl}{2bh^2}$ với chiều rộng b (mm), chiều cao h (mm) và được so sánh với TCVN 6355-3:2009. Độ hút nước xác định bằng cách sấy mẫu đến khối lượng m_1, ngâm nước trong 24 giờ và cân lại m_2. Khả năng hấp thụ nhiệt được đánh giá bằng camera nhiệt FLIR dưới nguồn sáng mô phỏng bức xạ mặt trời Solar Simulator 94021A nhằm ghi nhận sự thay đổi nhiệt độ bề mặt và phân tán nhiệt sau 10, 30 và 60 phút chiếu sáng. Ngoài ra, kính hiển vi điện tử quang học được sử dụng để quan sát hình thái bề mặt, nhằm phân tích mối liên hệ giữa cấu trúc vi mô và tính chất cơ lý của gạch.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

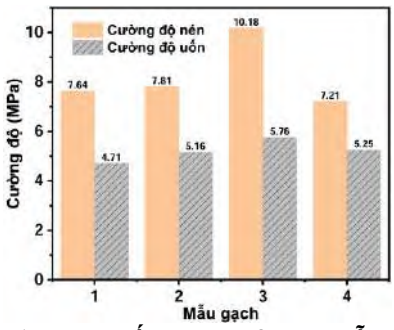
Ảnh hưởng tỷ lệ thành phần đến khối lượng riêng của gạch không nung

Khối lượng riêng của bốn mẫu lần lượt đạt 1,28; 1,33; 1,40 và 1,30 g/cm^3 cho thấy rõ ảnh hưởng của hàm lượng nano SiO_2 và tro trấu trong thành phần của gạch không nung. Mẫu 3 với tỷ lệ 1,5 % nano SiO_2 và 27,5 % tro trấu đạt giá trị đạt cao nhất 1,40 g/cm^3, cho thấy cấu trúc đặc hơn nhờ các hạt nano lấp đầy vị trí rỗng và thúc đẩy sự geopolymer hóa. Theo Hasan Assaedi [7], việc bổ sung 1,0 % hạt nano SiO_2 có thể giúp tăng khối lượng riêng khoảng 15 % và giảm độ rỗng đến 27 %. Mặc dù có tỷ lệ nano SiO_2 cao nhất lên tới 2 %, mẫu 4 lại cho thấy sự giảm khối lượng riêng còn 1,30 g/cm^2 do hiện tượng kết tụ hạt nano gây các điểm khuyết tật, tạo sự không đồng đều trong cấu trúc vật liệu. Kết quả này phù hợp với nghiên cứu của Lia Handayani, trong đó khối lượng riêng của vật liệu geopolymer thường nằm trong khoảng 1,2-1,7 g/cm^3 [3]. Với khối lượng riêng đạt 1,40 g/cm^3, mẫu 3 không chỉ nằm trong ngưỡng tiêu chuẩn mà còn cho thấy tiềm năng nâng cao độ bền cơ học so với các mẫu có hàm lượng nano SiO_2 và tro trấu thay đổi.

Tính chất cơ học của gạch không nung

Cường độ nén và cường độ uốn được xác định với bốn mẫu có thành phần tỷ lệ nano SiO_2 và tro trấu thay đổi (Hình 1). Đối với cường độ nén, các mẫu cho thấy khả năng chịu nén từ 6,69-10,18 MPa. Khi tăng lượng nano SiO_2 từ 0,5 % (Mẫu 1) lên 1,5 % (Mẫu 3), cường độ nén tăng mạnh nhờ kích thước siêu mịn và diện tích bề mặt lớn của nano SiO_2 đã thúc đẩy quá trình geopolymer hóa, lấp đầy lỗ rỗng, làm tăng độ đặc và khả năng chịu tải của vật liệu. Tuy nhiên, khi hàm lượng nano SiO_2 tăng lên 2 %

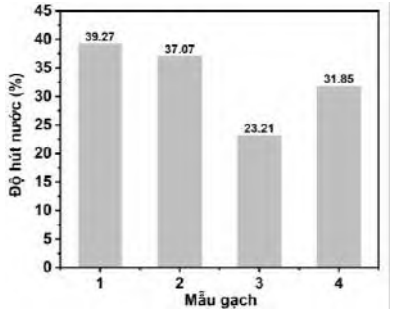
lại làm giảm cường độ chịu nén do sự kết tụ hạt nano khi vượt quá nồng độ tối ưu, tạo ra khuyết tật trong cấu trúc vi mô và làm giảm hiệu quả phân tán thành phần có trong hỗn hợp. Việc giữ nguyên lượng vật liệu nền tro bay và bã mía, thay đổi thành phần gia cố cho thấy khả năng chịu tải cao nhất với tỷ lệ 1,5 % SiO_2 và 27,5 % tro trấu, đáp ứng yêu cầu gạch > 7,5 MPa theo TCVN.



Hình 1: Tính chất cơ học của các mẫu gạch

Trong khi cường độ nén phụ thuộc vào độ đặc và khả năng lấp đầy lỗ rỗng thì cường độ uốn phụ thuộc chủ yếu vào tính liên tục và độ dẻo dai của mạng geopolymer. Đồ thị Hình 1 cho thấy mẫu 3 vẫn đạt cường độ uốn cao nhất lên tới 5,76 MPa, nhờ sự kết hợp tối ưu của nano SiO_2 và tro trấu, tạo mạng gel đồng nhất và bền vững. Mẫu 4 dù có mật độ liên kết cao hơn mẫu 1 và 2 nhưng sự kết tụ nano tạo thành các điểm khuyết tật, dẫn đến mạng liên kết gòn, khả năng chịu nén giảm so với mẫu 3. Tro bay và bã mía đóng vai trò như vật liệu cốt nền, tạo khung xốp và duy trì hình dạng, trong khi tro trấu giàu SiO_2 vô định hình và nano SiO_2 trực tiếp tham gia phản ứng geopolymer hóa nhằm lấp đầy vi lỗ rỗng và gia cường mạng gel. Kết quả chỉ ra rằng tính chất cơ học của gạch được cải thiện với tỷ lệ tối ưu khoảng 1,5 % lượng nano SiO_2 và 27,5 % tro trấu tạo ra mạng gel đồng nhất, nâng cao cả cường độ nén lẫn cường độ uốn. Việc xác định tỷ lệ phù hợp của hai thành phần kết dính là điều quan trọng để tối ưu các tính chất cơ học trong các nghiên cứu về gạch không nung.

Độ thấm hút nước của gạch không nung

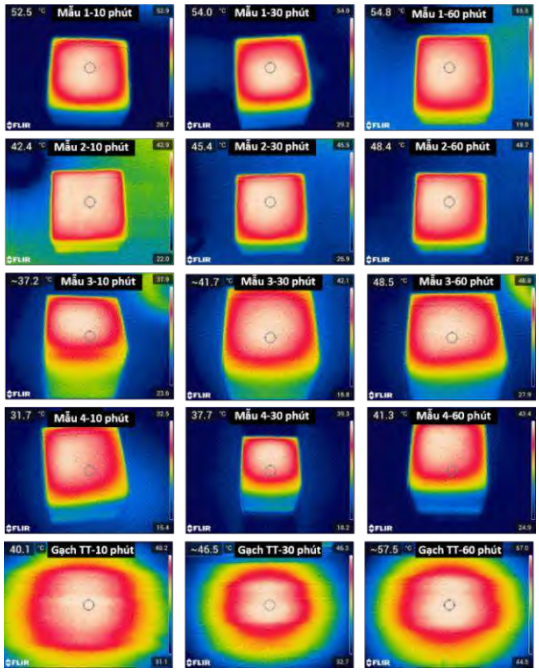


Hình 2: Độ hút nước của các mẫu gạch

Kết quả cho thấy khả năng thấm hút nước của các mẫu gạch không nung giảm dần từ mẫu 1 đến mẫu 3 sau đó tăng trở lại ở mẫu 4 khi hàm lượng nano SiO_2 đạt 2 % (Hình 2). Việc bổ sung nano SiO_2 giúp lấp đầy các lỗ rỗng, làm giảm tính mao dẫn của vật liệu. Tuy nhiên khi mức SiO_2 vượt ngưỡng tối ưu, các hạt nano bị kết tụ tạo ra các lỗ rỗng thứ cấp khiến độ hút nước tăng.

Tro trấu giàu lượng SiO_2 vô định hình, là thành phần chính tạo ra các vi lỗ rỗng trong nền geopolymer, làm gia tăng không gian lưu trữ nước. Bên cạnh đó, sợi bã mía giúp kháng nứt, củng cố tính chất cơ học nhưng có tính ưu nước cao. Chính vì vậy, lượng nano SiO_2 được thêm vào giúp lấp kín vùng chuyển tiếp giữa các sợi, ngăn chặn đường dẫn hút ẩm giữa các mao quản. Hiện tượng này cũng được Zijian Li ghi nhận trong bê tông geopolymer gia cường bởi sợi thực vật [8]. Từ đó cho thấy việc tối ưu tỷ lệ SiO_2 và tro trấu ở mẫu 3 đạt sự cân bằng, vừa hạn chế độ hút nước, vừa duy trì cấu trúc cơ học của vật liệu.

Khả năng cách nhiệt của gạch không nung

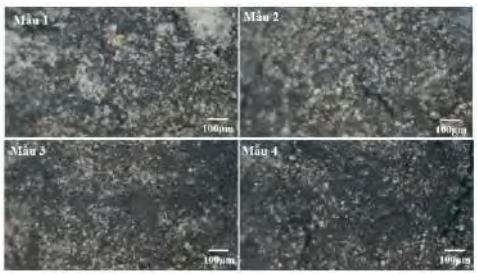


Hình 3: Sự phân bố nhiệt bề mặt của các mẫu gạch không nung và gạch truyền thống

Ảnh nhiệt hồng ngoại cho thấy nhiệt độ bề mặt gạch sau 60 phút chiếu sáng tăng dần theo thứ tự mẫu 4 < mẫu 3 < mẫu 2 < gạch truyền thống < mẫu 1 (Hình 3). Mẫu 4 với 2,0 % nano SiO_2 có khả năng cách nhiệt tốt nhất 41,3°C trong khi mẫu 1 (0,5 %) SiO_2 lại hấp thụ nhiệt nhanh nhất lên tới 54,8 °C, cao hơn cả gạch truyền thống. Kết quả này phù hợp với xu hướng khi đánh giá khối lượng riêng và tính chất cơ

học của gạch. Cụ thể cấu trúc geopolymer khi tăng lượng nano SiO_2 từ 0,5 % đến 1,5 % đã được lấp đặc và phân tán đồng đều làm tăng mật độ và khả năng truyền nhiệt của vật liệu. Cơ chế truyền nhiệt trong gạch chủ yếu bởi sự dẫn nhiệt và tích nhiệt, sự xuất hiện các vi lỗ rỗng và khuyết tật trong vật liệu geopolymer làm cản trở sự truyền nhiệt, điều này được thể hiện mạnh mẽ ở mẫu 4. Mặc dù vậy, việc cân bằng giữa khả năng cách nhiệt và độ bền cơ học của gạch là điều cần thiết. Với ưu điểm của vật liệu geopolymer, tỷ lệ SiO_2 chiếm 1,5 %; tro trấu chiếm 27,5 % ở mẫu 3 vừa đảm bảo cấu trúc đặc chắc, cường độ cơ học cao, vừa duy trì độ hút nước thấp và hiệu ứng cách nhiệt tốt so với gạch truyền thống. Từ đó cho thấy việc điều chỉnh hai thành phần kết dính trong gạch geopolymer đóng vai trò then chốt, đồng thời tối ưu hóa nhiều tính chất quan trọng của gạch không nung.

Hình thái bề mặt và liên hệ tính chất vật liệu



Hình 4: Hình thái bề mặt các mẫu gạch

Quan sát bề mặt cho thấy các mẫu đều có nứt nhẹ trên bề mặt (0,1-0,75 cm) do ứng suất ép và co ngót khi sấy (Hình 4). Mẫu 1 có bề mặt thô, nhiều hạt trắng cỡ lớn, vết nứt vi mô rời rạc do NaOH và Na_2SiO_3 dư khuếch tán ra bề mặt khi sấy cho thấy quá trình geopolymer hóa kém. Mẫu 2 bề mặt mịn hơn, nứt nhẹ nhờ mạng liên kết đặc hơn. Khi tỷ lệ SiO_2 tăng đến 1,5 %, ở mẫu 3 cho thấy bề mặt đồng nhất, vết nứt giảm rõ rệt, thể hiện vùng cấu trúc tối ưu khi các hạt nano lấp đầy các lỗ rỗng và tro trấu bổ sung lượng silic vô định hình tạo mẫu gel đồng nhất. Khi tỷ lệ SiO_2 tăng quá mức, bề mặt có độ mịn nhưng xuất hiện vết nứt vi mô kéo dài do co ngót và sự kết tụ nano.

Qua khảo sát các tính chất như khối lượng riêng, độ thấm, cường độ cơ học cho thấy các thông số được cải thiện rõ nhất ở mẫu 3, trong khi các mẫu còn lại bị suy giảm cơ tính và mật độ do mạng gel gián đoạn hoặc hàm lượng hạt nano vượt ngưỡng. Trong các thành phần của mạng geopolymer, sợi bã mía với tỷ lệ rất nhỏ chỉ 1 % giúp kháng nứt nhưng lại làm tăng khả năng thấm nước của gạch. Sự kết hợp giữ tro trấu và nano SiO_2 vừa tạo cấu trúc ổn định, vừa thúc đẩy quá trình geopolymer hóa, cải thiện đồng thời các tính chất của gạch không nung. Với tỷ lệ 70 % tro bay, 1 % bã mía, 27,5 % tro trấu và 1,5 % nano SiO_2 được xác định là tối ưu, đảm bảo mạng gel đồng nhất, khối lượng riêng cao, độ hút nước thấp, cường độ chịu nén vượt trội và khả năng cách nhiệt tốt hơn so với gạch truyền thống.

KẾT LUẬN

Gạch không nung geopolymer sử dụng chất thải rắn công nghiệp kết hợp nano SiO_2 cho thấy tính khả thi cao về mặt cơ học, vật lý và môi trường. Trong đó, tro bay và bã mía tạo khung nền giúp ổn định hình dạng, tro trấu cung cấp nguồn SiO_2 vô định hình thúc đẩy phản ứng geopolymer hóa, trong khi nano SiO_2 lấp đầy các vi lỗ rỗng, gia cường mạng gel và cải thiện cấu trúc. Với tỷ lệ thành phần tối ưu 70 % tro bay, 27,5 % tro trấu, 1 % bã mía và 1,5 % nano SiO_2 cho thấy cấu trúc đồng nhất, khả năng chịu nén lên tới 10,18 MPa, độ hút nước thấp và khả năng cách nhiệt được cải thiện. Kết quả cho thấy việc tận dụng nguồn chất thải rắn không chỉ đáp ứng tiêu chuẩn kỹ thuật mà còn giảm phát thải, mở rộng tiềm năng ứng dụng trong phát triển vật liệu xây dựng bền vững.

Lời cảm ơn: [Trần Đức Đông] được tài trợ bởi Chương trình học bổng đào tạo thạc sĩ, tiến sĩ trong nước của Quỹ Đổi mới sáng tạo Vingroup (VINIF), mã số [VINIF.2024.ThS.64].

Tài liệu tham khảo

1. S. Nandipati, S.R. GVR, M.M, N. Dora, S. Bahij, Advances in Civil Engineering, vol. 2023, pp. 9989054 (2023).
2. O. Noureddine, I. Manssouri, H. Sahbi, H. Limami, A. Khaldoun, NanoWorld J, vol. 9, pp. S102-S106 (2023).
3. L. Handayani, S. Aprilia, Abdullah, C. Rahmawati, T. B. Aulia, P. Ludvig, J. Ahmad, Polymers, vol. 14, pp. 2920 (2022).
4. W. Arairo, N.E.H. Daher, M. El Bachawati, J. Absi, M. Saba, E3S Web of Conferences, Athens, Greece, pp. 08002 (2023).
5. M. Lachheb, N. Youssef, Z. Younsi, Buildings, vol. 13, pp. 2314 (2023).
6. N. Van Tam, T.T.H. Quynh, N.Q. Toan, Environment, Buildings, vol. 274, pp. 112752 (2025).
7. H. Assaedi, T. Alomayri, F. Shaikh, I.-M. Low, Materials, vol. 12, pp. 1459 (2019).
8. Z. Li, J. Li, W. Lu,Y. Zhang, Materials, vol. 18, pp. 2342 (2025).

PREPARATION OF LAYERED $MoSe_2$ CATALYSTS FOR ENHANCED HYDROGEN EVOLUTION REACTION PERFORMANCE

Van-Truong Nguyen[1,*], Pham Minh Tan[1], Nguyen Thi Kim Ngan[2], Khieu Thi Tam[2]

[1]Faculty of Fundamental and Applied Science, Thai Nguyen University of Technology, Tich Luong, Thai Nguyen
[2] Faculty of Natural Science and Technology, Thai Nguyen University of Science, Phan Dinh Phung, Thai Nguyen

*Email: vtnguyen@tnut.edu.vn

Abstract:

In this study, few-layer molybdenum diselenide ($MoSe_2$) nanosheets were successfully fabricated via plasma-assisted electrochemical exfoliation. The structural and morphological properties of the $MoSe_2$ nanosheets were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), and Raman spectroscopy, confirming their high crystallinity and uniform layered morphology. The electrocatalytic performance of the $MoSe_2$ nanosheets synthesized under various conditions was systematically evaluated for the hydrogen evolution reaction (HER) in acidic media. Linear sweep voltammetry (LSV) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) results revealed that the nanosheet thickness significantly influences the catalytic activity. This study presents a simple and effective method for producing high-performance $MoSe_2$ nanosheets for HER, underscoring the potential of two-dimensional $MoSe_2$ nanomaterials in clean energy applications.

Keywords: $MoSe_2$ nanosheets, plasma electrolysis, hydrogen evolution reaction.

INTRODUCTION

The pursuit of sustainable energy carriers has intensified global interest in hydrogen, owing to its high energy density and environmentally benign utilization. Among the available production strategies, water electrolysis has emerged as one of the most attractive approaches because it enables direct conversion of renewable electricity into clean hydrogen fuel. Despite its promise, the broader deployment of this technology is restricted by the performance and cost of the electrocatalysts required to accelerate the hydrogen evolution reaction (HER). Platinum remains the benchmark catalyst due to its outstanding activity and durability, yet its scarcity, high price, and susceptibility to surface poisoning limit its practicality for large-scale implementation. This situation has stimulated widespread efforts to design new catalytic materials that integrate affordability, environmental compatibility, and strong electrochemical efficiency [1-3].

Two-dimensional transition metal dichalcogenides (TMDs) have recently emerged as a compelling class of alternatives. Their layered structures provide large surface areas and expose abundant active edge sites, while their tunable electronic characteristics make them highly versatile for catalytic applications. Among them, molybdenum diselenide ($MoSe_2$) has attracted particular attention. Its weak van der Waals interlayer interactions allow exfoliation into monolayer or few-layer nanosheets, thereby increasing active surface exposure. Furthermore, the hydrogen adsorption properties of $MoSe_2$ are close to the thermoneutral condition, suggesting excellent potential for HER catalysis. Nonetheless, the challenge remains to obtain $MoSe_2$ nanosheets with consistent thickness, crystallinity, and electrochemical stability through methods that are scalable, low-cost, and environmentally responsible [4].

Conventional synthesis routes for $MoSe_2$, such as chemical vapor deposition, hydrothermal growth, mechanical cleavage, or liquid-phase exfoliation, can yield functional nanostructures but often involve complex processing, extended reaction times, or the use of significant chemical inputs. These drawbacks hinder their practical application for large-scale hydrogen energy systems. Recently, plasma-assisted electrochemical processing-commonly referred to as plasma electrolysis-has been identified as a promising alternative. In this method, localized plasma discharges at the electrode-electrolyte interface enable rapid exfoliation of bulk crystals into ultrathin nanosheets while simultaneously modifying surface chemistry. Such concurrent exfoliation and surface engineering not only accelerate catalyst preparation but also enhance conductivity, optimize defect structures, and improve durability [5].

This strategy offers distinct advantages compared with traditional approaches, including reduced chemical consumption, shorter processing times,

and ease of scaling. As a result, plasma-derived $MoSe_2$ nanosheets combine structural uniformity with enhanced catalytic activity, making them strong candidates for efficient HER. The adoption of plasma electrolysis therefore provides a viable pathway for producing high-performance electrocatalysts that could substantially advance the development of hydrogen-based energy technologies [6].

EXPERIMENTAL

Bulk $MoSe_2$ powder (> 2 μm, 300 mg, Alfa Aesar) was dispersed in 200 mL of H_2SO_4 electrolyte (Sigma Aldrich) at concentrations of 0.5, 1.0, and 2.0 M. The mixture was stirred at 80 °C for 3 h to ensure uniform suspension. A tungsten rod and platinum foil were used as the cathode and anode, respectively, with initial immersion depths of 0.2 cm (cathode) and 1 cm (anode). A DC power supply was applied, and the voltage was gradually increased to 65 V to initiate plasma discharge, then maintained at 90 V for 30 min while stirring at 350 rpm. The electrolyte volume was kept constant by adding deionized water during treatment.

Following plasma exfoliation, the suspension was ultrasonicated (20 kHz, 130 W, 60 min), filtered through a 200 nm AAO membrane, and washed repeatedly with water and ethanol, followed by a dilute HCl rinse. The product was dried under vacuum at 70 °C, redispersed in ethanol (1 mg mL^{-1}), sonicated for 15 min, and centrifuged at 1000 rpm for 30 min. The upper fraction was collected and drop-cast onto cleaned Si substrates for characterization.

Field emission scanning electron microscopy (FE-SEM) was carried out on a JEOL 6700 operated at 15 kV. Raman measurements were obtained using a HORIBA LabRAM HR spectrometer with an Ar^+ laser excitation at 514.5 nm. X-ray diffraction (XRD) analysis was performed using a Bruker D2 diffractometer.

RESULTS AND DISCUSSION

SEM analysis was conducted to examine the morphological evolution of $MoSe_2$ before and after plasma-assisted exfoliation. Figure 1 presents representative SEM micrographs of bulk $MoSe_2$ and its exfoliated counterparts obtained at electrolyte concentrations of 0.5, 1.0, and 2.0 M, hereafter denoted as NS1, NS2, and NS3, respectively. For imaging, bulk and exfoliated powders were dispersed in ethanol (0.5 mg mL^{-1}), drop-cast onto pre-cleaned silicon wafers, and dried under ambient conditions to prevent aggregation. Measurements were performed using a field-emission scanning electron microscope operated at 15 kV with a working distance of 8 mm. As shown in Figure 1a, the pristine bulk $MoSe_2$ exhibited large, irregular platelets with lateral dimensions exceeding 10 μm, characteristic of unexfoliated layered crystals. In contrast, plasma treatment led to a pronounced reduction in size, with the degree of exfoliation strongly dependent on electrolyte concentration. NS1 (0.5 M) showed partial delamination, forming nanosheets in the lower micrometer range, while NS2 (1.0 M) yielded thinner and more fragmented sheets. The most significant change was observed for NS3 (2.0 M), where uniformly smaller nanosheets with ultrathin morphologies were produced. This progressive reduction in lateral dimensions suggests that higher proton concentrations enhance plasma-electrolyte interactions at the cathode interface, thereby accelerating exfoliation and increasing the density of exposed edges. Such morphological refinement is expected to improve catalytic activity toward hydrogen evolution by providing a greater number of accessible active sites.

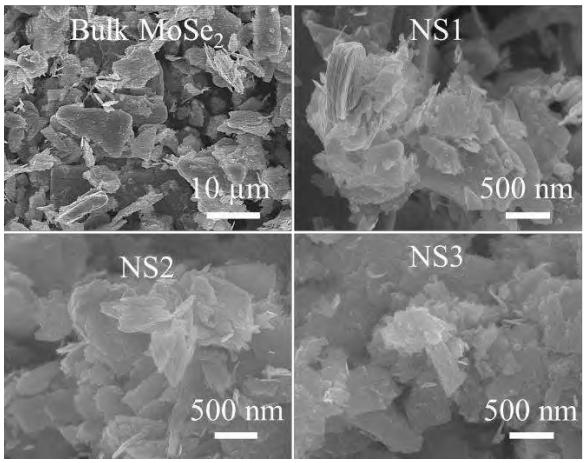


Figure 1. SEM images of (a) bulk $MoSe_2$, (b) NS1 (c) NS2 and (d) NS3

Figure 2 compares the structural features of bulk $MoSe_2$ and exfoliated nanosheets. In particular, Figure 2a presents the XRD patterns of bulk $MoSe_2$ (black line) and the representative exfoliated sample NS3 (red line). High-resolution X-ray diffraction (HR-XRD) was employed to examine the crystal structure of both materials. The diffraction pattern of bulk $MoSe_2$ exhibits sharp reflections at 13.44°, 27.60°, 41.6°, 47.18°, 55.64°, and 56.66°, which correspond to the (002), (004), (103), (105), (110), and (008) planes of the hexagonal 2H-$MoSe_2$ phase

(JCPDS no. 87-2419). By contrast, the exfoliated sample shows peaks located at 13.7°, 27.6°, 41.6° and 56.7°, indexed to the (002), (103), (006) and (110) planes of hexagonal $MoSe_2$. Furthermore, the diminished intensity of the (103) and (110) peaks compared to the bulk sample suggests a decrease in crystallite size, highlighting the effective exfoliation and size reduction of $MoSe_2$ into nanosheets [7].

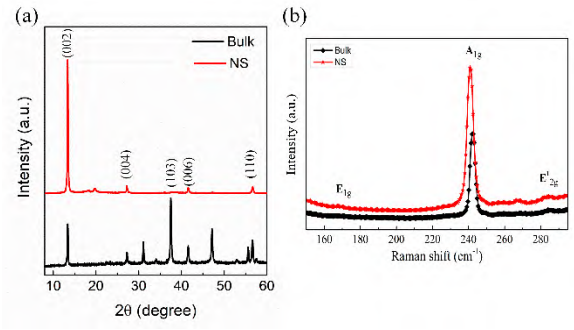


Figure 2. (a) XRD patterns, (b) Raman spectra of bulk $MoSe_2$ and NS

The room-temperature Raman spectra of both bulk $MoSe_2$ and exfoliated $MoSe_2$ nanosheets are presented in Fig. 2b. Spectra were collected from multiple regions of the drop-cast films to minimize the influence of local non-uniformities. The exfoliated nanosheets exhibit two prominent vibrational modes, appearing at 240.9 cm^{-1} and 286.2 cm^{-1}, which correspond to the out-of-plane A_{1g} and in-plane E_{2g} modes, respectively. In contrast, bulk $MoSe_2$ displays the A_{1g} mode at 242.3 cm^{-1} and the E_{1g} mode at 284.3 cm^{-1}. The observed redshift of the A_{1g} phonon in the nanosheets signifies a reduction in layer thickness, characteristic of few-layer $MoSe_2$. These findings are in good agreement with previous reports on 2H-$MoSe_2$ nanoflakes and CVD-grown $MoSe_2$ thin films. Moreover, the appearance of a Raman feature at 168.1 cm^{-1}, attributed to the E_{1g} mode, highlights a resonance-induced relaxation of selection rules, since this vibration is normally forbidden in backscattering geometry.

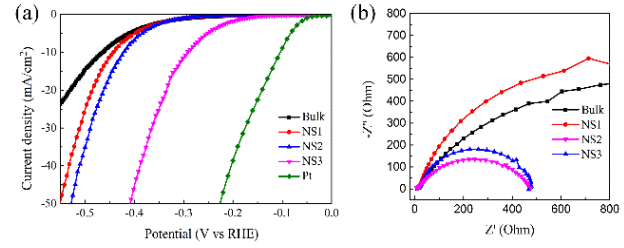


Figure 3. (a) LSV curve and (b) EIS of Bulk and NS1, NS2, NS3

To evaluate the hydrogen evolution reaction (HER) activity, all samples were examined in a conventional three-electrode configuration using 0.5 M H_2SO_4 as the electrolyte, as illustrated in Fig. 3a. The electrocatalytic performance of bulk $MoSe_2$ and exfoliated $MoSe_2$ nanosheets (NS) was systematically evaluated by comparing the overpotentials required to achieve a current density of 10 mA cm^{-2}. The bulk counterpart exhibited a relatively high overpotential of 498 mV, indicating sluggish reaction kinetics and limited availability of catalytically active sites. In contrast, all nanosheet samples demonstrated significantly improved activity, as reflected by their progressively lower overpotentials of 444 mV for NS1, 421 mV for NS2, and 290 mV for NS3. The substantial reduction in overpotential, particularly in the case of NS3, highlights the critical role of nanoscale structural modifications in enhancing hydrogen evolution reaction (HER) activity. The superior performance of NS3 can be attributed to the formation of ultrathin $MoSe_2$ nanosheets, which expose a higher density of edge sites compared to the basal planes of bulk material. These edge sites are widely recognized as the primary catalytic centers for HER in layered transition metal dichalcogenides. Moreover, the nanosheet architecture effectively reduces charge-transfer resistance and promotes rapid ion diffusion, thereby improving overall reaction kinetics. The pronounced redshift observed in the Raman spectra of NS3 further corroborates its reduced layer thickness, which is consistent with enhanced electron accessibility and stronger catalytic response.

The progressive improvement from NS1 to NS3 underscores the direct relationship between decreasing layer thickness and increasing catalytic activity. While NS1 and NS2 display moderate reductions in overpotential compared to the bulk, NS3 demonstrates a remarkable 208 mV improvement, clearly establishing that the ultrathin nanosheet morphology offers a more favorable pathway for electron transport and proton adsorption. Collectively, these results confirm that the exfoliation of $MoSe_2$ into nanosheets is an effective strategy for maximizing catalytic efficiency, and among them, NS3 represents the most promising candidate for practical HER applications.

Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) was carried out to investigate the interfacial charge transport behavior of the electrodes during the HER (Fig. 3(b)). The Nyquist plots for bulk $MoSe_2$, NS1, NS2, and NS3, measured within the frequency

window of 10 mHz to 100 kHz, display semicircular arcs characteristic of charge-transfer processes. The charge-transfer resistance (Rct) was determined from the diameter of these semicircles projected onto the real axis, representing the resistance to proton migration and electron exchange at the electrode-electrolyte boundary. Bulk $MoSe_2$ exhibited the highest Rct value of 1823 Ω, indicating poor conductivity and sluggish interfacial kinetics. A noticeable improvement was observed for the nanosheet electrodes, with NS1 and NS2 presenting reduced Rct values of 1648 Ω and 516 Ω, respectively. Among all samples, NS3 delivered the lowest Rct of 465 Ω, reflecting the most favorable charge transport characteristics. This significant decrease in resistance for NS3 can be attributed to its ultrathin nanosheet architecture, which increases the exposure of edge-active sites and shortens the diffusion and transfer pathways for protons and electrons. The enhanced interfacial kinetics of NS3 are in agreement with its superior HER activity, highlighting that nanosheet exfoliation is an effective strategy to optimize charge-transfer properties in $MoSe_2$-based electrocatalysts.

CONCLUSION

This study demonstrates that exfoliation of bulk $MoSe_2$ into ultrathin nanosheets significantly enhances structural, morphological, and electrochemical properties, yielding superior HER performance. NS3, with its lowest overpotential (290 mV at 10 mA cm^{-2}) and smallest charge-transfer resistance (465 Ω), clearly outperforms bulk $MoSe_2$ and other nanosheet samples due to its high density of edge-active sites and efficient charge transport. These findings highlight not only the promise of $MoSe_2$ nanosheets as cost-effective, earth-abundant alternatives to noble-metal catalysts, but also the necessity of continued research into nanoscale engineering strategies to unlock the full catalytic potential of transition metal dichalcogenides for sustainable hydrogen energy production.

Aknowledgement: This work was financially supported by the National Foundation for Science and Technology Development (NAFOSTED) under Grant No. 103.02-2023.153.

References

1. M. B. Wazir, M. Daud, S. Safeer, F. Almarzooqi, A. Qurashi, ACS Omega 2022, 7 (20), 16856-16865.
2. T. Ma, P. Wang, H. J. Niu, Z. Che, G. Li, W. Zhou. Carbon N. Y. 2024, 218, 118758.
3. G. Lo Gerfo Morganti, R. Rosati, G. D. Brinatti Vazquez, S. Varghese, D. Saleta Reig, E. Malic, N. F. van Hulst, K. J. Tielrooij. Nat. Commun. 2025, 16 (1), 1-10.
4. M. Samadi, N. Sarikhani, M. Zirak, H. Zhang, H.L. Zhang, A.Z. Moshfegh. Nanoscale Horizons 2018, 3 (2), 90-204.
5. S.H. Lin, J.L. Kuo. Phys. Chem. Chem. Phys. 2015, 17 (43), 29305-29310.
6. Y. Zhao, W. Wang, C. Li, L. He. Sci. Rep. 2017, 1-8.
7. J. Zheng, H. Zhang, S. Dong, Y. Liu, C. Tai Nai, H. Suk Shin, H. Young Jeong, B. Liu, K. Ping Loh. Nat. Commun. 2014, 5, 1-7.

ELECTROCHROMIC AND ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF AMORPHOUS-CRYSTALLINE HYBRID WO_3 NANOSTRUCTURES SYNTHESIZED VIA MICROWAVE-ASSISTED METHOD

Van Truong Nguyen[1,2], Mai Thi Tran[2,3,*], Cong Tu Nguyen[1]

[1]Faculty of Engineering Physics, Hanoi University of Science and Technology, Hanoi, Vietnam
[2]College of Engineering and Computer Science, VinUniversity, Hanoi, Vietnam
[3]VinUni-Illinois Smart Health Center, VinUniversity, Hanoi, Vietnam

*Email: mai.tt@vinuni.edu.vn

Abstract:

Tungsten oxide (WO_3) has attracted significant interest due to its outstanding properties such as chromism, charge storage capability, and structural tunability. Amorphous WO_3, particularly, shows great potential for electrochromic applications owing to its porous structure and high atomic disorder, which facilitates rapid ion diffusion. The drawback of the amorphous WO_3 is its poor stability. Recent studies have demonstrated that combining crystalline WO_3 phases (such as hexagonal or hydrated forms) with amorphous WO_3 can significantly enhance the stability in both electrochromic and electrochemical performance of the material. In this study, WO_3 nanomaterials featuring a hybrid structure of crystalline and amorphous phases were synthesized via a microwave-assisted wet chemical method using a commercial microwave oven. The physicochemical characteristics of the materials were examined using field-emission scanning electron microscopy (FESEM), X-ray diffraction (XRD). Electrochemical properties were evaluated by cyclic voltammetry (CV) and chronoamperometry (CA), while electrochromic performance was tested under applied voltages of ±1 V, ±2 V, and ±3 V. The results indicate that the crystalline-amorphous WO_3 nanostructure has exceptional electrochemical and electrochromic properties and is a promising material for energy saving and energy storage applications.

Keywords*:* Amorphous-crystalline WO_3, microwave method, electrochromic, electrochemical.

INTRODUCTION

In recent decades, the amount of energy used globally has been increasing, finding solutions to use it reasonably at low cost and protect the environment from climate change is a major concern worldwide. Many solutions have been studied to solve this problem, one of which is to use smart glass by controlling the amount of heat and sunlight entering the building, helping to reduce the load on cooling and heating systems, thereby significantly reducing the amount of electricity consumed. Among different types of smart glass - photochromic, electrochromic, thermochromic, and aerochromic glasses - electrochromic (EC) glass is the most studied subject due to its ability to reversable and controllable change optical properties, especially transmittance controlled by voltage - simple and easy to integrate.

Tungsten oxide (WO_3) is one of the most studied metal oxide semiconductors due to its outstanding physical and chemical properties such as stability in acidic media, tunable optical band gap, stable and reversible electrochromic (EC) material, high charge transfer capability with the surrounding environment [1-3]. In addition, WO_3 also has other outstanding properties such as having tunable crystal structures (allotropes) such as monoclinic, hexagonal, triclinic, orthorhombic, or Magneli oxygen defect structure (WO_{3-x}), hydrated structure ($WO_3 \cdot nH_2O$ with $n \leq 2$) [3, 4]. Besides the crystalline structures mentioned above, amorphous WO_3 was also attractive materials for EC glass [5]. The ability to change structure also gives WO_3 another exceptional structure - phase junction - a homogeneous transitions of WO_3 but having different crystal phases [6, 7]. Some recent studies have shown that the EC and electrochemical (ECh) properties of WO_3 nanostructures could be enhanced when combining/creating phase transitions or coupling the crystalline structure (hexagonal or hydrated structure) with the amorphous WO_3 structure - amorphous/crystalline coupling or amorphous-crystalline (a-c) phase junction [5, 8].

In this study, amorphous crystalline WO_3 (a-c WO_3) nanostructures were synthesized by microwave-assisted wet chemical method from $WO_3 \cdot 2H_2O$ nanoplates. The morphology and crystal structure of the sample (a-c WO_3) were

examined by field emission scanning electron microscopy (FESEM), X-ray diffraction (XRD). The EC and ECh properties of the a-c WO_3 were also studied and evaluated.

EXPERIMENTAL

a. Sample preparation

The precursor orthorhombic $WO_3 \cdot H_2O$ nanoplates used in this work were firstly prepared via acid precipitation method at room temperature from $Na_2WO_4.2H_2O$ and HNO_3. Detail of the process was reported in our previous work [9]. To prepare amorphous/crystalline WO_3, 500 mg of $WO_3 \cdot H_2O$ was dissolved in 20 mL of distilled water using an ultrasonic probe for 6 min to get $WO_3 \cdot H_2O$ suspension. Then, 10 ml of solution containing 60 mg of NH_4HCO_3 was slowly added into $WO_3 \cdot H_2O$ suspension and stir the suspension for 15 min. The stirred suspension was put into a 250 mL Duran bottle, then exposed to microwave irradiation at 800 W for 100 seconds. After exposing to microwave irradiation, the suspension was let cool down naturally. The obtained aggregation was collected using centrifuge and then dried at 80 °C for 24 h to obtain a-c WO_3 sample.

b. Analysis

The crystallinity and morphology of sample were characterized using the X-ray diffractometer (XRD) X'pert Pro (PANalytical, Netherlands) MPD and field emission scanning electron microscopy HITACHI S4800 (Japan), respectively.

c. EC and ECh experiments

In the electrochromic and electrochemical experiments, the working electrode was a thin film of the sample coated on indium tin oxide (ITO) glass, the counter electrode was a graphite rod, and the electrolyte was $LiClO_4$ 1 M in propylene carbonate (PC). The detail of the EC and ECh experiments could be found in our previous work [10].

RESULTS AND DISCUSSION

a. Physicochemical properties

Figure 1 shows the XRD pattern of the sample which implies that the obtained sample have a combination of amorphous and crystalline structures (hexagonal $WO_3 \cdot 0.33H_2O$, with ICDD card no. 00-035-1001 phases). After exposing to the microwave, all orthorhombic $WO_3 \cdot H_2O$ was transformed into a-c WO_3.

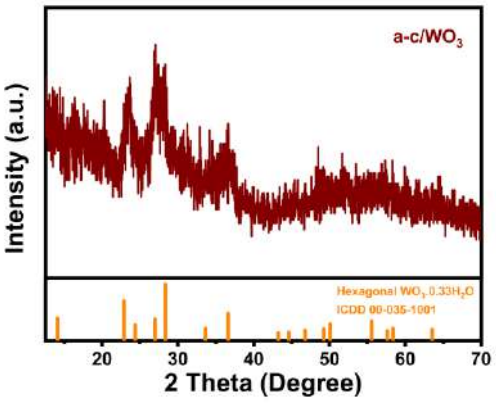


Figure 1: XRD patterns of the sample in comparison with ICDD card 00-035-1001 of hexagonal $WO_3 \cdot 0.33H_2O$.

The morphological structure of a-c WO_3 sample was characterized through FESEM images as shown in Figure 2. The FESEM results confirm the XRD analysis above. In detail, sample has morphology of crystal nanoparticles covered with a layer of amorphous WO_3. These results further confirm the low crystallinity or amorphous-crystalline structure of obtained sample.

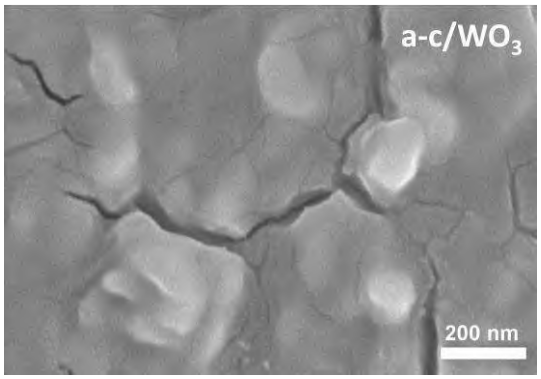
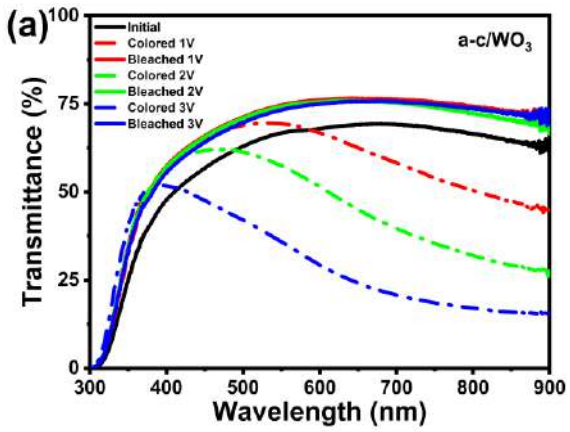


Figure 2. FESEM image of sample.

b. Electrochromic properties



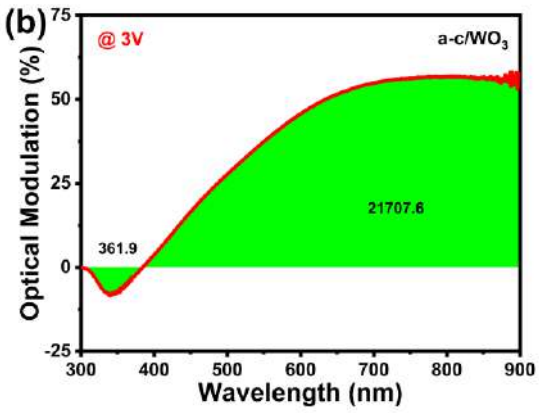


Figure 3: (a) Transmittance spectroscopy of samples at the bleached and colored states under different applied voltages; (b) optical modulation of sample at 3 V

Figure 3a presents the electrochromic behavior of the sample under different applied voltages in the range of 1-3 V. The results reveal that the transmittance spectra in both the UV-Vis and near infrared region (300 - 900nm) change remarkably as applied the voltage even with 1 V. The significant change in transmittance in the colored and bleached states with increasing voltage from 1 V to 3V and at 3V, the glasses imply a good EC performance of a-c WO_3.

One of the parameters to evaluate EC performance is optical modulation. Optical modulation is the difference in transmittance between the bleached and dyed states (ΔT) at different wavelengths. Optical modulation is calculated according to the formula [10]:

$$\Delta T = |T_{colored} - T_{bleached}|$$

where: $T_{colored}$, $T_{bleached}$ are the transmittance values at the colored and bleached state, respectively. Fig. 3b presents the optical modulation in the whole range from 300 to 900 nm of all samples. The results show that all samples exhibit an outstanding optical modulation in infra-red range (700-900 nm) with ΔT is all larger than 50, medium optical modulation in visible range (400-700 nm), and abnormal minus optical modulation in near ultraviolet range (300-400 nm). In addition, the total optical modulation value is defined as the area bounded by the curve with the Y axis = 0. The results show that the a-c/WO_3 sample exhibits a total optical modulation value in the UV-Vis and near infrared regions of 21707.6 a.u., indicating that the a-c/WO_3 sample has potential in bi-functional smart window applications.

c. Electrochemical properties

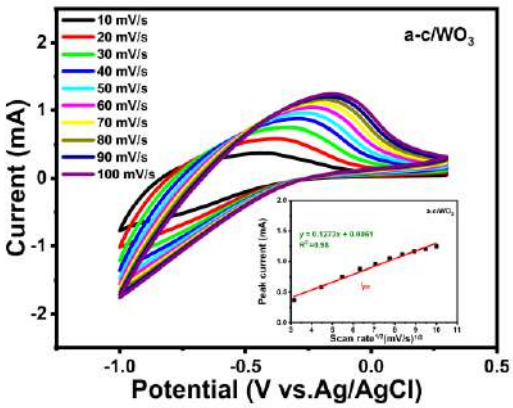


Figure 4. CV curve and linear fit of peaks current to the square root of scan rate (inset)

Figure 4 presents the CV curves measured at different scan rates with a linear potential sweep between -1.0 and +0.3 V of a-c/WO_3 EC glasses using the same electrolyte and counter electrode as in the electrochromic experiment. The CV curve shows that the sharpness of the oxidation peaks of the sample gradually decreases with increasing scanning speed, especially the staining process of the material film in the lower half of the curve almost disappears, showing the pseudo-capacitive behavior of the supercapacitor [11]. The decrease of these oxidation-reduction peaks is related to the effect of scanning speed on the ability of the electrolyte solution to insert/extract ions into/out the material film. At low scanning speed, ions from the electrolyte solution have enough time to penetrate and interact with the material film. On the contrary, when the scanning speed increases, ions do not have enough time to interact with the material film, so the interaction process mainly occurs on the surface of the material film and cannot interact deeply inside the film, leading to a gradual decrease in the sharpness of the oxidation peaks.

Diffusion coefficient (D) is a quantity that characterizes the ability of ions in the electrolyte to move into the material film. It represents the ease with which these substances diffuse from a region of high concentration to a region of low concentration, thereby directly affecting the rate of insertion/extraction of ions into/out the EC layer. From the CV data, the Li-ion diffusion coefficient D of samples was calculated via the Randles-Sevcik equation [11]:

$$I_p = 2.69 \times 10^5 n^{3/2} A D^{1/2} C_0 v^{1/2}$$

where: I_p is the peak current, n (=1) is the number of charge transfers during the electrochemical reaction, A is the effective surface area of the electrode, D is the ion diffusion coefficient, C_0 is the Li-ion concentration, and ν is the potential scan rate. The extrapolated ion diffusion coefficient of $1{,}11 \times 10^{-11}$ cm^2/s.

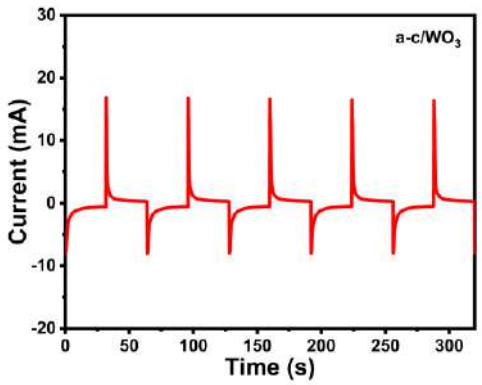


Figure 5. CA curves of sample

To investigate the ion exchange capacity of the electrolyte solution with the material film, chronoamperometric (CA) measurements were performed to calculate the amount of charge Q involved in the reaction with the material film. The amount of charge is determined by the formula $Q = \int Idt$. Figure 5 shows the CA curve results of the a-c/WO_3 sample. The results show that there is no decrease in the current intensity after 5 oxidation-reduction cycles, so the amount of charge inserted/extracted of the samples after each cycle will not change significantly. The average amount of charge involved in the oxidation process (Q_{in}) after 5 cycles of the a-c/WO_3 sample is 0.0397 C. In addition, the amount of charges released during the reduction process (Q_{out}) was also calculated (0.0301 C). The results showed that the amount of charge extracted was less than the amount of charge inserted into the film. This can be explained by the amorphous/crystalline structure of the samples, which creates a lot of ion channels, making it easier for ions to enter the material film and thereby increasing the amount of charge inserted into the film. However, due to the amorphous structure of the sample, when the ions are extracted, they will be trapped and cannot escape completely from the material film, also known as the "ion trapping" phenomenon.

CONCLUSION

Amorphous-crystalline WO_3 nanoparticles were successfully synthesized by microwave-assisted wet chemical method. The material exhibits exceptional electrochromic and electrochemical performance. The highest optical modulation obtained was 56.7 % at wavelength of 900 nm under 3-V applied voltage. These results imply that microwave-assisted wet chemical preparation method is a facile method to prepare amorphous-crystalline coupling structure for bi-functional smart window which could work as both EC glass and supercapacitor.

References

1. Z. Li, Z. Liu, L. Zhao, Y. Chen, J. Li, and W. Yan, *J. Alloys Compd.* 930, 167405 (2023).
2. O. Samuel, M. H. D. Othman, R. Kamaludin, O. Sinsamphanh, H. Abdullah, M. H. Puteh, and T. A. Kurniawan, *Ceram. Int.* 48, 5845 (2021).
3. X. Liu, S. Chen, Z. Xiong, K. Li, and Y. Zhang, *Prog. Mater. Sci.* 130, 100978 (2022).
4. M. Zhang, C. Yang, Z. Zhang, W. Tian, B. Hui, J. Zhang, and K. Zhang, *Adv. Colloid Interface Sci.* 300, 102596 (2022).
5. V.K. Vu, D.Y.N. Nguyen, V.T. Pham, T.L.A. Luu, H.L. Nguyen, and C.T. Nguyen, *Mater. Chem. Phys.* 345, 131243 (2025).
6. X. Guan, S. Zong, and S. Shen, *Nano Res.* 15, 10171 (2022).
7. G. Mineo, M. Scuderi, E. Bruno, and S. Mirabella, *ACS Appl. Energy Mater.* 5, 9702 (2022).
8. Y. Zhao, X. Zhang, W. Li, Z. Li, H. Zhang, M. Chen, W. Sun, Y. Xiao, J. Zhao, and Y. Li, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 237, 111564 (2022).
9. N.L. Pham, T.L.A. Luu, H.L. Nguyen, and C.T. Nguyen, *Mater. Chem. Phys.* 272, 125014 (2021).
10. H.S. Nguyen, T.A. Nguyen, T.L.A. Luu, T.P. Nguyen, T.C. Nguyen, N. P. T. Nguyen, T.B. Nguyen, T.T.H. Nguyen, H. L. Nguyen, I.T. Kim, and C.T. Nguyen, *Ceram. Int.* 48, 18687 (2022).
11. S.B. Patil and S.B. Sadale, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 245, 111849 (2022).

NHỮNG TIẾN BỘ GẦN ĐÂY TRONG NGHIÊN CỨU VẬT LIỆU TỪ NHIỆT GẦN NHIỆT ĐỘ PHÒNG

Phan Thế Long[1,*], Kim T. H. Mỹ[1], Nguyễn Minh Hiếu[1], Nguyễn Thị Đào[1], Nguyễn Tuấn Cảnh[1], Lê Việt Cường[1], Nguyễn Thị Hương[2], Dong-Hyun Kim[3], Tiền Văn Mạnh[4]

[1]Khoa Vật lý kỹ thuật và Công nghệ nano, Trường Đại học Công nghệ, Đại học Quốc gia Hà Nội, Cầu Giấy, Hà Nội
[2]Khoa Vật lý, Trường Đại học Nha Trang, Nha Trang, Khánh Hòa
[3]Khoa Vật lý, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Chungbuk, Cheongju, Hàn Quốc
[4]Khoa Công nghệ thông tin, Trường Đại học Công nghệ Giao thông vận tải, Triều Khúc, Hà Nội

*Email: ptlong2512@vnu.edu.vn

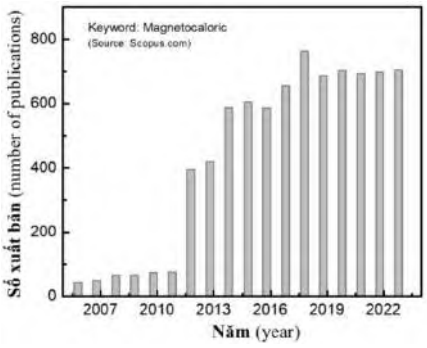
Tóm tắt:

Trong những năm qua, đã có rất nhiều nỗ lực nghiên cứu nhằm chế tạo các vật liệu từ nhiệt chất lượng tốt có tiềm năng ứng dụng thiết bị làm lạnh từ hoạt động gần nhiệt độ phòng. Đây được xem là một trong những giải pháp để thay thế thiết bị làm lạnh truyền thống hoạt động dựa vào chu trình giãn - nén khí. Trong những vật liệu từ nhiệt đã nghiên cứu, Gd và hợp kim Gd-Si-Ge vẫn được xem là chuẩn mực bởi chúng có hiệu ứng từ nhiệt lớn và nhiệt độ chuyển pha sắt từ - thuận từ (T_C) gần nhiệt độ phòng. Tuy nhiên, những vật liệu trên nền tảng đất hiếm như Gd thường đắt đỏ. Các nghiên cứu do đó đã mở rộng sang các vật liệu khác ít chứa đất hiếm, như là hợp kim vô định hình La-Fe-Si, hợp kim Heusler Ni-Mn-Sn/In/Ga/Ge, và các oxit manganite,... Việc điều chỉnh công nghệ chế tạo đã giúp kiểm soát tốt hợp phần, cấu trúc, chuyển pha từ của những vật liệu này, từ đó cải thiện hiệu ứng từ nhiệt nhằm đáp ứng tốt yêu cầu thực tiễn. Những vật liệu dạng tổ hợp (composite), ghép tấm, hoặc đa lớp cũng đang được quan tâm để điều chỉnh dải nhiệt độ hoạt động và tăng hiệu suất làm lạnh tương đối. Ngoài ra, các công cụ tính toán hiện đại và trí tuệ nhân tạo đang hỗ trợ đắc lực trong việc thiết kế vật liệu mới, rút ngắn thời gian nghiên cứu và tối ưu hóa đặc tính vật liệu. Báo cáo này sẽ trình bày những tiến bộ gần đây về nghiên cứu vật liệu từ nhiệt cho ứng dụng làm lạnh - cung cấp thêm thông tin cập nhật về một công nghệ làm lạnh sạch, không gây ồn, hiệu quả và bền vững về mặt năng lượng, góp phần vào mục tiêu phát triển xanh trong tương lai.

Từ khóa: Hiệu ứng từ nhiệt, vật liệu từ nhiệt.

GIỚI THIỆU

Như chúng ta đã biết, cuộc sống hiện đại cùng với nhu cầu nghiên cứu khoa học, chúng ta luôn cần các thiết bị làm mát, làm lạnh, và điều hòa không khí. Tùy vào nhu cầu và yêu cầu sử dụng, người ta có thể chế tạo các thiết bị làm lạnh có dải hoạt động khác nhau từ thang μK tới quanh nhiệt độ phòng (300 K). Cụ thể, trong nghiên cứu khoa học chuyên sâu - vật lý nhiệt độ thấp và khoa học không gian, các thiết bị làm lạnh có dải hoạt động dưới 4,2 K (nhiệt độ hóa lỏng khí heli). Trong y tế và dược học, các thiết bị làm lạnh thường có dải nhiệt độ hoạt động từ ~77 K (nhiệt độ hóa lỏng nitơ) tới ~270 K. Trong khi cuộc sống hằng ngày, chúng ta thường sử dụng các thiết bị làm lạnh (máy điều hòa không khí, tủ mát, hay tủ lạnh) có dải nhiệt độ từ ~270-300 K. Hiện tại, các thiết bị làm lạnh trong dải nhiệt độ này hoạt động dựa trên chu trình giãn - nén khí. Việc sử dụng hệ thống bơm và các chất khí (môi chất/chất làm lạnh) độc hại như NH_3, CCl_2F_2, R22 (Freon) và chlorofluorocarbons,... gây ra tiếng ồn, ô nhiễm môi trường, bào mòn tầng ozon - gây ra hiệu ứng nhà kính/nóng lên toàn cầu, ảnh hưởng sức tới khỏe con người. Hơn nữa, hiệu suất làm lạnh dựa vào chu trình giãn - nén khí thường thấp (dưới 40 %), gây tổn hao đáng kể về mặt năng lượng. Do đó, việc tìm kiếm công nghệ làm lạnh mới để hạn chế những tác động trên là điều cần thiết.



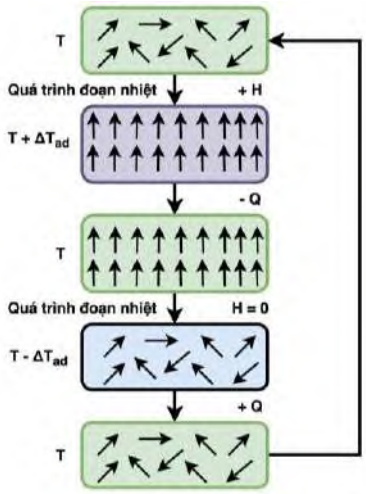
Hình 1: Số xuất bản trong hằng năm liên quan tới từ khóa từ nhiệt (magnetocloric), theo Scopus.com

Với những ưu thế nổi bật (sử dụng môi chất ở thể rắn có khả năng tái chế, không gây tiếng ồn - do dùng nam châm vĩnh cửu, và hiệu suất làm lạnh cao - có thể đạt tới ~60 % theo chu trình Carnot [1]), công nghệ làm lạnh từ trên cơ sở hiệu ứng từ nhiệt (magnetocaloric effect, MCE) đã thu hút sự quan

tâm của nhiều nhóm nghiên cứu và công nghệ trên thế giới. Đáng chú ý, giai đoạn từ năm 2010 đến nay chứng kiến sự gia tăng liên tục trong nghiên cứu về lĩnh vực từ nhiệt, được phản ánh qua số liệu công bố hằng năm trên *Scopus.com* với từ khóa "từ nhiệt, magnetocaloric", như trình bày trên Hình 1.

MCE VÀ CƠ CHẾ LÀM LẠNH

Về mặt cơ chế vật lý, MCE là liên quan sự thay đổi nhiệt độ của vật liệu (hệ) từ khi có sự biến đổi của từ trường ngoài (H) đặt vào. Sự thay đổi này có liên quan mật thiết tới những sự biến đổi entropy từ (S_m) và entropy mạng tinh thể (phonon, S_l) của hệ. Cụ thể, theo lý thuyết nhiệt động lực học, tổng entropy toàn hệ: $S_t = S_m + S_l + S_e + S_n$, trong đó S_e và S_n lần lượt là entropy của điện tử và hạt nhân. Giá trị của hai thành phần này thường nhỏ hơn nhiều so với S_m và S_l, có thể bỏ qua. Khi ấy, theo nguyên lý bảo toàn entropy, tổng $S_t \approx S_m + S_l$ của hệ là không đổi.



Hình 2: Sơ đồ khối mô tả chu trình làm lạnh dựa trên hiệu ứng MCE

Khi để hệ không trao đổi nhiệt với môi trường (quá trình đoạn nhiệt), hệ sẽ bị từ hoá khi đặt trong từ trường; nghĩa là các moment từ sắp xếp theo hướng của H. Điều này làm tăng mức độ trật tự, khiến S_m bị giảm. Do S_t của hệ không đổi, nên S_l phải tăng lên để bù vào sự giảm của S_m. Kết quả là quá trình từ hoá đoạn nhiệt làm vật liệu nóng lên. Ngược lại, khi giảm từ trường, vật liệu bị khử từ, moment từ trở nên hỗn loạn và làm tăng S_m của vật liệu. Do S_t không đổi, khiến S_l giảm xuống để bù lại sự tăng lên của S_m. Kết quả là nhiệt độ của hệ bị giảm trong quá trình khử từ đoạn nhiệt. Trị tuyệt đối của sự thay đổi entropy từ trong các quá trình trên kí hiệu là $|\Delta S_m|$, và sự thay đổi nhiệt độ trong quá trình khử từ đoạn nhiệt là ΔT_{ad}. Quá trình từ hóa và khử từ làm thay đổi nhiệt độ giống như chu trình giãn - nén khí (nhưng thay chất làm lạnh bằng vật liệu từ), nên chúng ta có thể sử dụng hiệu ứng MCE để chế tạo thiết bị làm lạnh. Chu trình làm lạnh từ được mô tả trên Hình 2. Chú ý, trong sơ đồ nguyên lý có một nam châm tạo từ trường, bộ trao đổi nhiệt nóng - lạnh ($\pm Q$), và cơ cấu dịch chuyển vật liệu hoặc từ trường để duy trì chu trình của thiết bị.

CÁC THAM SỐ ĐẶC TRƯNG

Như đã đề cập ở trên, hai tham số vật lý quan trọng đặc trưng cho hiệu ứng MCE chính là $|\Delta S_m|$ và ΔT_{ad}. Vật liệu có MCE lớn sẽ cho các giá trị của $|\Delta S_m|$ và ΔT_{ad} cao. Để dễ hình dung, người ta thường đưa ra giản đồ pha S-T (entropy-nhiệt độ) để biểu diễn mối liên hệ giữa entropy từ và nhiệt độ T khi thay đổi từ trường H đặt vào hệ [2]. Cả $|\Delta S_m|$ và ΔT_{ad} đều là các hàm trạng thái, phụ thuộc vào nhiệt độ và độ lớn từ trường. Theo cách tiếp cận trực tiếp, hiệu ứng MCE có thể được đánh giá thông qua đo sự thay đổi ΔT_{ad} của vật liệu từ, sử dụng cảm biến nhiệt, khi thay đổi từ trường ngoài đặt vào. Tuy nhiên, trong thực tế, việc đo trực tiếp ΔT_{ad} khó thực hiện vì yêu cầu khắt khe trong việc cách ly nhiệt hoàn toàn với môi trường, đặc biệt ở vùng nhiệt độ thấp. Một cách khác, người ta có thể đánh giá ΔT_{ad} một cách gián tiếp thông qua nhiệt dung $C_p(T, H)$ của hệ (là tổng của phonon, moment từ, điện tử và hạt nhân) và $|\Delta S_m(T, H)|$. Sau khi có được dữ liệu thực nghiệm của hai tham số này, người ta có thể dễ dàng xác định được ΔT_{ad} thông qua mối liên hệ [2]:

$$\Delta T_{ad} = \frac{T}{C_p(T,H)} |\Delta S_m(T,H)|, \qquad (1)$$

Việc đo nhiệt dung và tính toán entropy thường dễ thực hiện hơn so với việc tạo ra một hệ thống cách ly nhiệt hoàn toàn. Ở đây, sự thay đổi entropy từ có thể được tính toán dựa vào phương trình nhiệt động lực học sau:

$$\left|\Delta S_m(T,H)\right| = \int_0^H \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H dH \cdot \qquad (2)$$

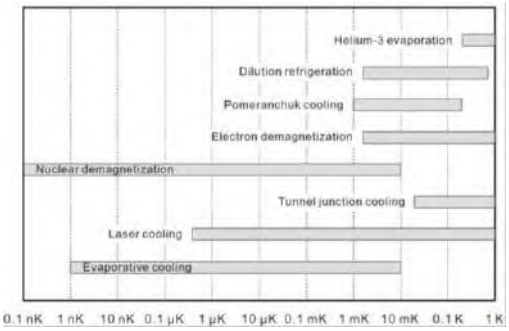
Trong ứng dụng, người ta còn đánh giá thêm một tham số vật lý khác, đó là hiệu suất làm lạnh tương đối (*RCP* - Relative cooling power) - dựa vào theo công thức: $RCP = |\Delta S_{max}| \times \delta T$, trong đó $|\Delta S_{max}|$ là sự thay đổi entropy cực đại, và δT là độ bán rộng của đường cong $|\Delta S_m(T)|$; nó tương ứng với dải hoạt động của vật liệu ứng dụng trong thiết bị làm lạnh. Với ý nghĩa tương tự như *RCP*, người ta có thể đánh giá dung lượng làm lạnh (khả năng làm lạnh, *RC* - Refrigerant capacity) của vật liệu qua công thức [2]:

$$RC = \int_{T_1}^{T_2} |\Delta S_m(T)| dT \,, \quad (3)$$

trong đó: T_1 và T_2 là các nhiệt độ của đầu nóng và đầu lạnh trong một chu kỳ nhiệt động lý tưởng. Thông thường, T_1 và T_2 được lấy tại giá trị $(1/2)|\Delta S_{max}|$ của đường cong $|\Delta S_m(T)$.

NHỮNG VẬT LIỆU MCE ĐIỂN HÌNH

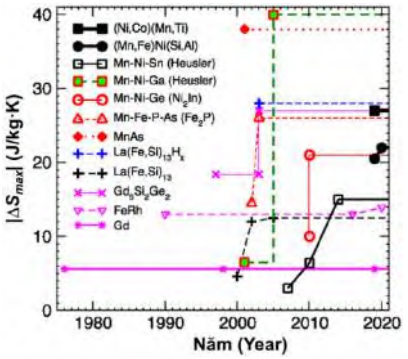
Như đã đề cập ở trên, từ lâu, hiệu ứng MCE đã được sử dụng để chế tạo các thiết bị làm lạnh dưới nhiệt độ heli lỏng (4,2 K) nhờ vào việc sử dụng môi chất là các muối thuận từ, ở đó từ độ tăng dần khi giảm nhiệt độ. Nếu dựa vào quá trình khử từ đoạn nhiệt hạt nhân (nuclear demagnetization), người ta có thể làm lạnh tới các nhiệt độ dưới 10 mK. Các công nghệ làm lạnh được trình bày chi tiết trong Hình 3 [3].



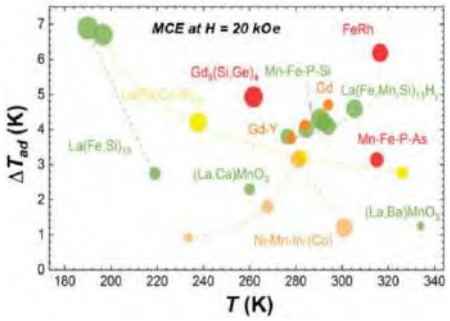
Hình 3: Dải hoạt động của các thiết bị làm lạnh dưới nhiệt độ 1 K [3]

Đối với dải nhiệt độ khoảng 270-300 K mà chúng ta thường tiếp xúc trong đời sống hằng ngày, công nghệ làm lạnh từ được kỳ vọng có thể ứng dụng để thay thế các thiết bị như máy điều hòa không khí, tủ mát, tủ lạnh và tủ đông. Đây là một trong những thị trường tiềm năng đầy hứa hẹn, thu hút sự quan tâm và đầu tư của nhiều nhóm nghiên cứu, trung tâm khoa học cũng như các tập đoàn công nghệ trên thế giới. Để phát triển công nghệ này, những vật liệu có giá trị $|\Delta S_{max}|$, ΔT_{ad} và *RCP* hay *RC* lớn (các tham số đặc trưng cho hiệu ứng MCE) được coi là yếu tố then chốt, quyết định sự hoạt động hiệu quả của thiết bị làm lạnh. Trong các thiết bị làm lạnh này, người ta thường sử dụng nam châm vĩnh cửu như Nd-Fe-B để tạo ta từ trường dưới 20 kOe (2 T). Chất môi thường là các vật liệu sắt từ hay ferrite có các nhiệt độ chuyển pha từ (T_p, như là chuyển pha FM-PM và chuyển pha FM-phản sắt từ) nằm trong dải nhiệt độ đã nêu. Do sự bất trật tự từ diễn ra mạnh mẽ quanh T_p, nên các tham đặc trưng cho hiệu ứng MCE sẽ đạt giá trị lớn nhất.

Từ những năm 1976 đến nay, vật liệu chuẩn mực cho ứng dụng MCE ở dải nhiệt độ này vẫn là Gd. Nó có nhiệt độ chuyển pha FM-PM (T_C) khoảng 296 K, và $|\Delta S_{max}|$ = 5~6,1 J/kg·K, $\Delta T_{ad} \approx 5$ K và *RCP* (*RC*) ≈ 210 (160) J/kg (~1500 J/m^3) ứng với từ trường H = 20 kOe [4-7]. Khoảng năm 1990, hợp kim FeRh được tìm thấy có các giá trị $|\Delta S_{max}|$ và ΔT_{ad} lớn hơn Gd [4, 5], Hình 4 và 5. Tuy nhiên, T_C của nó (~320 K) khá lớn hơn nhiệt độ phòng và bản chất chuyển pha bậc một đã ảnh hưởng tới giá trị *RCP*/*RC* và gây tổn hao lớn về mặt năng lượng. Tiếp sau hai hệ này, các nhà nghiên cứu tìm thấy các hợp kim Gd-Si-Ge và La-Fe-Si cũng có tiềm năng ứng dụng trong làm lạnh. Việc pha tạp hydro để tạo thành hợp kim La-Fe-Si-H đã làm tăng đáng kể hiệu ứng MCE, khiến hợp kim này cùng với Gd, Gd-Si-Ge và FeRh trở thành môi chất đáng chú ye trong ứng dụng làm lạnh [4-6].



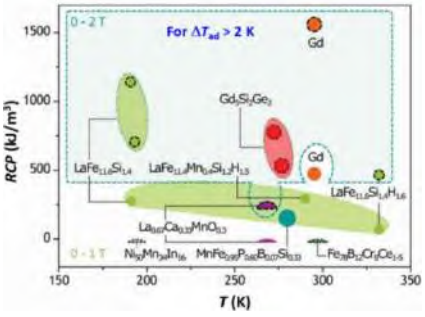
Hình 4: Các vật liệu từ nhiệt điển hình có giá trị $|\Delta S_{max}|$ lớn được nghiên cứu từ ~1980 đến nay [4]



Hình 5: Giá trị ΔT_{ad} của một số vật liệu từ có nhiệt tiềm năng ứng dụng trong thiết bị làm lạnh [5]

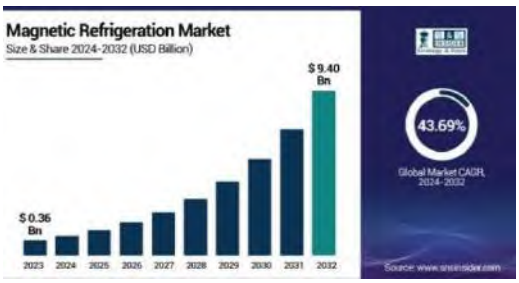
Do sự đắt đỏ của đất hiếm (RE), và việc hạn chế xuất khẩu của một số quốc gia, sau năm 2000, rất nhiều hệ vật liệu mới không chứa RE có hiệu ứng MCE lớn đã được đề xuất, chẳng hạn như: các oxit manganite $La_{1-x}(Ca/Ba/Sr)_xMnO_3$, Mn-As, Mn-Fe-P-Si, hợp kim Heusler Ni-Mn-Sn/In/Ga/Ge,... Giá trị của các tham số đặc trưng cho hiệu ứng MCE của những vật liệu này được tổng kết trong các Hình 3-6 [5-8]. Trong đó một số hợp kim Heusler [4-6] và $La_{0,7}Ca_{0,3}MnO_3$ (LCMO) [7] đã được thử nghiệm để làm môi chất trong thiết bị làm lạnh hoạt động quanh nhiệt độ phòng. Đặc biệt, đối với hệ Huesler,

người ta có thể sử dụng cả chuyển pha FM-phản sắt từ và FM-PM tương ứng với hiệu ứng MCE thuận và ngược. Thực tế cho thấy một số vật liệu có $|\Delta S_{max}|$ lớn hơn Gd thường có bản chất chuyển pha bậc một (chẳng hạn LCMO), dẫn tới dải hoạt động (δT) hẹp và *RCP*/*RC* nhỏ. Việc chế tạo cấu trúc nano, hoặc pha tạp các nguyên tố khác vào vị trí La và Mn để tạo những vật liệu có đặc trưng chuyển pha loại hai đã cải thiện đáng kể những tham số này.



Hình 6: Giá trị *RCP* của một số vật liệu MCE có tiềm năng ứng dụng trong thiết bị làm lạnh [6]

Do bản chất của vật liệu, và việc tăng giá trị của $|\Delta S_{max}|$ và ΔT_{ad} rất khó thực hiện. Vì thế, những nghiên cứu gần đây tập chung vào việc mở rộng dải hoạt động và tăng *RCP*/*RC* của vật liệu. Để làm được điều này, người ta có thể chế tạo vật liệu tổ hợp (composite), ghép tấm, hoặc chế tạo màng đa lớp các vật liệu có chuyển pha từ gần nhau [7]. Ngoài ra, sự phát triển đồng bộ giữa mô phỏng tính toán (tin vật liệu), học máy/học sâu, và trí tuệ nhân tạo (artificial neural metworks) đã hỗ trợ đắc lực trong việc thiết kế và tối ưu hóa đặc tính của vật liệu MCE [8]. Những công cụ này cũng rút ngắn đáng kể thời gian nghiên cứu. Mặc dù công nghệ làm lạnh từ đã được nghiên cứu phát triển từ những năm 80, với khoảng 50 nguyên mẫu được báo cáo trong tài liệu kể từ năm 2021 [9], cùng với rất nhiều vật liệu MCE tiềm năng, nhưng đến nay vẫn chưa có thiết bị thương mại. Theo phân tích thị trường năm 2025 [9], quy mô thị trường làm lạnh từ được dự báo sẽ đạt từ 0,5-9,4 tỷ USD vào năm 2032 (Hình 7), cho thấy đây là một lĩnh vực còn mới mẻ - đang đà phát triển nhanh chóng.



Hình 7: Phân tích/dự báo thị trường công nghệ làm lạnh từ dựa trên hiệu ứng MCE [9]

KẾT LUẬN

Bài báo đã trình bày cơ sở lý thuyết về hiệu ứng MCE, nguyên lý công nghệ và những tiến bộ gần đây về nghiên cứu vật liệu từ cho ứng dụng làm lạnh. Bài báo cũng cung cấp thêm thông tin về dự báo thị trường công nghệ làm lạnh từ trong tương lai. Hiện tại, phần lớn các nghiên cứu trong lĩnh vực này tập trung vào việc chế tạo và thử nghiệm các nguyên mẫu nhằm chứng minh nguyên lý hoạt động, và hướng tới sản xuất công nghiệp. Điều này góp phần quan trọng vào mục tiêu phát triển xanh, hiệu quả, và bền vững trong tương lai.

Lời cảm ơn: Nghiên cứu này được tài trợ bởi nhiệm vụ khoa học QG.24.32 của ĐHQGHN.

Tài liệu tham khảo

1. R. Dragland *et al*., Commun Mater 6, 95 (2025).
2. V. Franco *et al*., Prog. Mater. Sci. 93, 112 (2018).
3. H. Cao, J. Low Temp. Phys. 204, 175-205 (2021).
4. N.A. Zarkevich *et al*., Crystals 10(9), 815 (2020).
5. T. Gottschall *et al*., Adv. Energy Mater. 9(34), 2019 (1901322).
6. J. Lyubina, J. Phys. D: Appl. Phys. 50, 053002 (2017).
7. X. Moya *et al.*, Nat. Mater. 12, 52 (2013); T. L. Phan *et al*., Curr. Appl. Phys. 42, 7 (2022), and Curr. Appl. Phys. 60, 70 (2024); S. Passanante *et al*., J. Magn. Magn. Mater. 559, 169545 (2022).
8. A. Maiorino *et al*., Energies 12, 1871 (2019); K. Qiao *et al*., Acta Mater. 297, 121344 (2025).
9. S&S Insider Pvt Ltd, Report code: SNS/SEMI/6387, Page 250 (2025) https://www.snsinsider.com/reports/magnetic-refrigeration-market-6387;
10. S. Lionte *et al*., Int. J. Refrig. (IJR) 122, 256 (2021).

CHẾ TẠO VÀ KHẢO SÁT TÍNH CHẤT CƠ LÝ CỦA COMPOSIT BITUM/CNTs

Phan Thị Thủy[1], Bùi Bùng Thắng[2,*]

[1]Viện Vật lý, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, Số 10 Đào Tấn, Giảng Võ, Hà Nội
[2]Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, Số 18 Hoàng Quốc Việt, Nghĩa Đô, Hà Nội

[*]Email: thangbh@ims.vast.ac.vn

Tóm tắt:

Sau khi ống nano cacbon (CNTs) được phát hiện bởi nhà khoa học Sumio Iijima vào năm 1991, loại vật liệu này đã nhận được sự quan tâm lớn từ các nhà nghiên cứu trên thế giới. CNTs là vật liệu lý tưởng và đầy hứa hẹn giúp tăng cường tính chất của composit nhờ vào các tính chất cơ học đáng chú ý như độ bền kéo cao, modul đàn hồi và diện tích bề mặt lớn. Bên cạnh đó, bitum là vật liệu được sử dụng rộng rãi trong xây dựng đường bộ, hệ thống mái nhà, chống thấm. Do đó, việc kết hợp giữa CNTs và bitum sẽ tạo nên vật liệu composit có nhiều đặc tính được cải thiện hoặc tăng cường. Trong nghiên cứu này, chúng tôi trình bày các kết quả chế tạo và khảo sát về vật liệu composit bitum/CNTs. Chúng tôi chế tạo hỗn hợp vật liệu này bằng máy khuấy cơ học. Tính chất vật liệu composit được khảo sát bằng một số phương pháp đánh giá độ kim lún, độ kéo dài, điểm hóa mềm. Kết quả thu được cho thấy sự có mặt của CNTs giúp cải thiện tính chất cơ học của vật liệu composit bitum/CNTs ứng dụng trong xây dựng đường sá.

Từ khóa: Composit, bitum, CNTs, bitum/CNTs.

GIỚI THIỆU

Bitum là một chất kết dính, tan trong toluene, thu được trong quá trình tinh chế dầu thô hoặc có trong nhựa đường tự nhiên. Bitum có màu đen sẫm và độ nhớt cao, cho phép nó liên kết các cốt liệu lại với nhau và tạo thành hỗn hợp kết dính trong ứng dụng làm mặt đường nhựa [1]. Do bitum có độ dẫn nhiệt thấp, dao động từ 0,6-1,7 W/m.K, làm giảm khả năng truyền nhiệt, dẫn tới nhiệt độ bên trong lớp bitum tăng lên [2]. Hơn nữa, vào mùa hè, nhiệt độ của mặt đường bitum lên tới 70 ^{o}C, nhiệt độ cao gây ra hiện tượng lún, biến dạng bề mặt [2]. Biện pháp giảm thiểu bất lợi trên đối với bề mặt bitum đó là sử dụng một số phụ gia như polyme, sợi cacbon,… để gia tăng tính chất cơ lý cho nó [3-7].

Trong khi đó, ống nano cacbon (CNTs) nhận được sự quan tâm lớn của các nhà khoa học nhờ các tính chất độc đáo của nó sau khi Iijima công bố phát hiện ra vật liệu này với thế giới vào năm 1991 [8, 9]. Vật liệu CNTs có hệ số modul Young cao, khoảng 1000 GPa và cường độ chịu kéo giới hạn là 150-180 GPa [8]. Các tính chất này làm cho CNTs là ứng viên lý tưởng trong cải thiện các tính chất cơ học của vật liệu xây dựng. Hệ tổ hợp vật liệu bitum/CNTs có khả năng chống biến dạng, độ cứng tăng theo hàm lượng CNTs [10]. Do đó, việc bổ sung CNTs vào bitum thông thường sẽ giúp tăng cường độ bền, nâng cao tuổi thọ so với bitum chưa được biến đổi.

Trong nghiên cứu này, chúng tôi tổng hợp ống nano cacbon đa vách (MWCNTs) bằng phương pháp ngưng đọng hơi hóa học do phương pháp cho hiệu suất MWCNTs cao, dễ điều chỉnh điều kiện thao tác và ít tốn kém. Chúng tôi tiếp tục tổng hợp vật liệu composit chứa bitum và CNTs có dải hàm lượng thay đổi từ 0-1,2 %wt trong máy khuấy trộn cơ học và đóng khuôn từng mẫu. Vật liệu CNTs thu được được khảo sát hình thái và cấu trúc bằng phương pháp kính hiển vi điện tử quét SEM và quang phổ hồng ngoại FTIR. Bên cạnh đó, các đặc tính lưu biến như độ kim lún, điểm hóa mềm và độ kéo dài của vật liệu composit bitum/CNTs cũng được đánh giá. Theo các kết quả thực nghiệm thu được, các tác động của CNTs tới các tính chất vật liệu đã được phân tích và thảo luận.

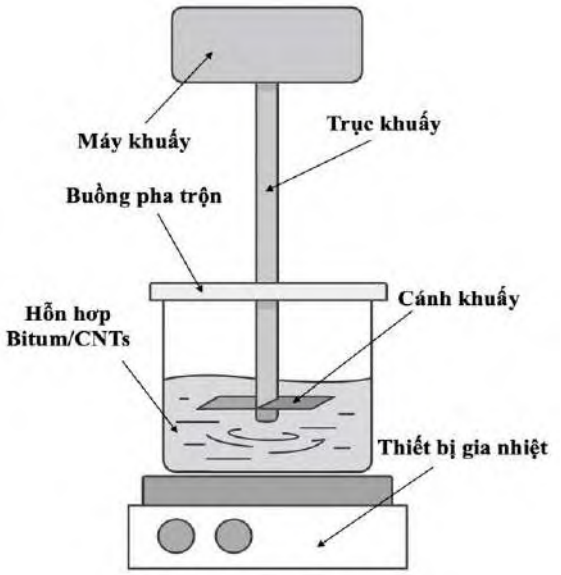
THỰC NGHIỆM

Bảng 1 trình bày một số thông số kĩ thuật của bitum thương phẩm (công ty RAHA Bitumen Co., Trung Quốc) được sử dụng trong nghiên cứu này. Vật liệu ống nano cacbon là loại đa tường (MWCNTs) được tổng hợp bằng phương pháp lắng đọng hóa học pha hơi (CVD) tại phòng thí nghiệm Viện Khoa học vật liệu và Viện Vật lý, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Đường kính CNTs thu được

trong khoảng từ 15-30 nm, có độ dài trong từ 1-10 µm và độ tinh khiết đạt trên 95 %.

Bảng 1: Thông số kĩ thuật của bitum

Tính chất	*Giá trị*
Độ kim lún (mm)	3,8
Điểm hóa mềm (^oC)	66,3
Độ kéo dài (cm)	3,0



Hình 1: Hệ pha trộn vật liệu bitum/CNTs

Hệ chế tạo composit bitum/CNTs được mô tả trong Hình 1. Chúng tôi thực hiện gắn nhóm cacboxyl (-COOH) vào MWCNTs trước khi đưa vào hỗn hợp, quá trình chế tạo composit bitum/CNTs được tiến hành trong 6 bước sau:

- Bước 1: Vật liệu CNTs được đưa vào hỗn hợp axit HNO_3 và H_2SO_4 (tỉ lệ thể tích 1:3) ở nhiệt độ 60 °C trong 6 giờ.

- Bước 2: Sản phẩm sau xử lý được lọc rửa bằng hệ thống hút chân không, sau đó làm khô trong môi trường khí Argon ở 80 °C trong 24 giờ, thu được CNTs biến tính -COOH.

- Bước 3: Bitum rắn được gia nhiệt từ nhiệt độ phòng đến 200 °C cho đến khi chuyển sang trạng thái lỏng, đồng thời khuấy bằng máy khuấy cơ học ở 100 vòng/phút.

- Bước 4: CNTs được bổ sung dần vào bitum trong 5 phút, kết hợp khuấy ở tốc độ 100 vòng/phút để trộn sơ bộ hai pha.

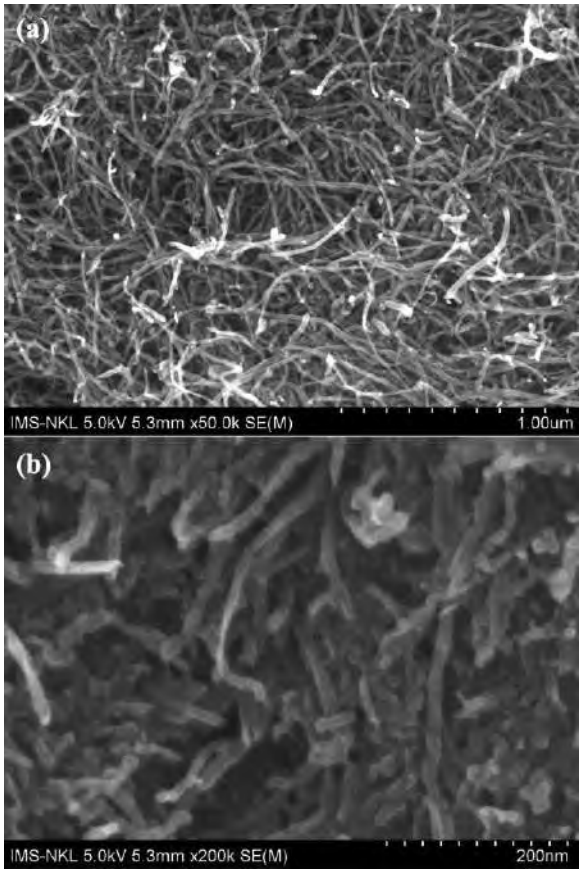
- Bước 5: Hỗn hợp sau đó được khuấy ở tốc độ cao 2700 vòng/phút trong 30 phút, nhằm đạt sự phân tán đồng đều CNTs trong nền bitum.

- Bước 6: Vật liệu composit thu được được rót vào khuôn, tạo hình phục vụ cho các phép đo, phân tích và thử nghiệm ứng dụng.

Các mẫu thu được sau quá trình chế tạo sẽ được khảo sát một số tính chất: độ kim lún, điểm hóa mềm và độ kéo dài.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

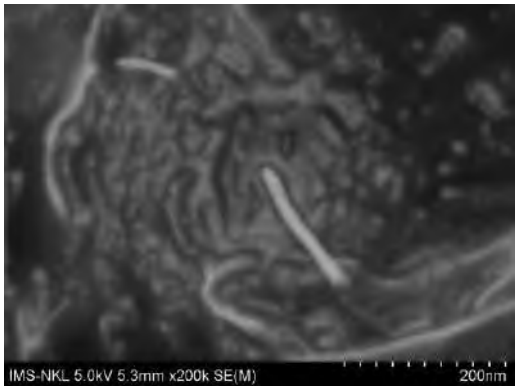
Hình 2 là ảnh SEM của vật liệu MWCNTs được chụp ở hai mức phóng đại khác nhau cho thấy rõ đặc trưng hình thái của vật liệu. Ở độ phóng đại thấp hình 1a, có thể quan sát cấu trúc tổng thể với các ống cacbon nano phân bố ngẫu nhiên và đan xen thành mạng lưới dày đặc. Khi quan sát ở độ phóng đại cao hơn trên Hình 2b, hình thái bề mặt của MWCNTs được thể hiện chi tiết hơn với các ống có dạng sợi dài một vài micromét và đường kính nano với kích thước trong khoảng từ 15 nm đến 20 nm.



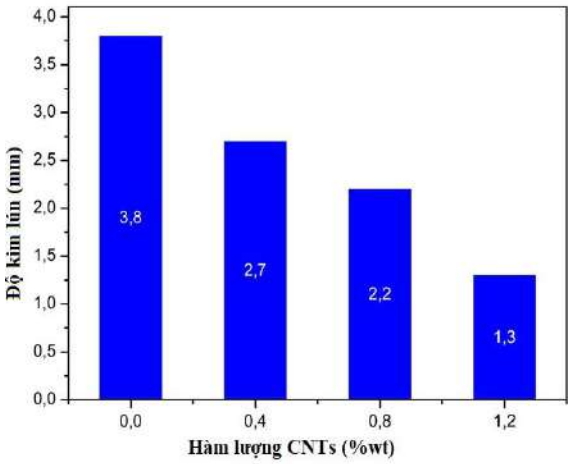
Hình 2: Ảnh SEM của MWCNTs ở a) độ phóng đại thấp và b) độ phóng đại cao

Hình 3 là ảnh SEM của CNTs phân tán trong nền bitum. Kết quả cho thấy CNTs đã được phân tán tốt trong nền bitum với hình thái dạng sợi mảnh, chiều dài nano-micromet và phân bố ngẫu nhiên. Vật liệu CNTs vẫn giữ được cấu trúc hình ống đặc trưng, có

thể quan sát thấy một số ống nằm nhô ra khỏi bề mặt hoặc nổi bật so với nền bitum, chứng tỏ sự gắn kết giữa hai pha vật liệu. Bề mặt bitum có xu hướng bao phủ CNTs, cho thấy khả năng tương tác và bám dính. Kết quả này khẳng định CNTs đã được phân tán đồng đều trong ma trận nền của vật liệu bitum để hình thành hệ vật liệu composit.

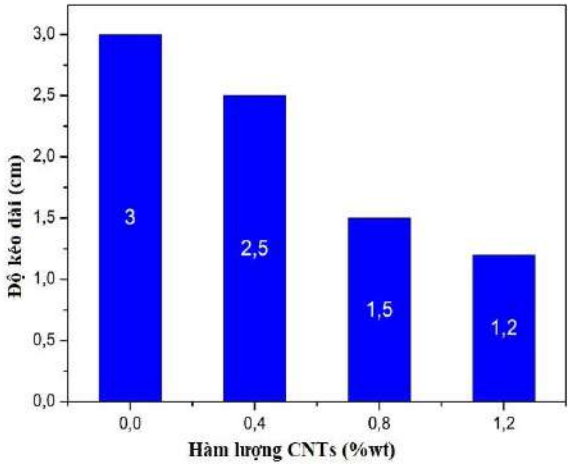


Hình 3: Ảnh SEM của MWCNTs phân tán trong nền bitum



Hình 4: Độ kim lún của các mẫu với các hàm lượng CNTs khác nhau ở 25 ^{o}C

Kết quả từ Hình 4 cho thấy độ kim lún của vật liệu composit bitum/CNTs tại 25 °C giảm mạnh khi tăng hàm lượng CNTs, phản ánh sự gia tăng độ cứng và khả năng chống xuyên thấu của mẫu. Cụ thể, mẫu đối chứng không chứa CNTs có độ kim lún 3,8 mm, khi bổ sung 0,4 %wt CNTs giá trị này giảm xuống 2,7 mm, tiếp tục giảm còn 2,2 mm ở 0,8 %wt và đạt mức thấp nhất 1,3 mm tại 1,2 %wt, tương ứng giảm gần 66 % so với mẫu gốc. Sự suy giảm này chứng tỏ CNTs đã phát huy vai trò gia cường hiệu quả, nhờ vào khả năng tạo mạng lưới nano trong nền bitum, làm hạn chế chuyển động phân tử và tăng cường liên kết, từ đó nâng cao tính cứng chắc của vật liệu. Ở hàm lượng thấp (0,4-0,8 %wt), mạng CNTs chưa hình thành hoàn toàn liên tục nên hiệu ứng cứng hóa còn hạn chế, trong khi tại 1,2 %wt, mật độ CNTs đủ lớn để tạo khung xương ổn định, giúp vật liệu bền chắc hơn rõ rệt. Kết quả này phù hợp với các nghiên cứu trước đó và khẳng định CNTs là phụ gia tăng cường tiềm năng cho bitum, góp phần cải thiện tính chất cơ lý của composit [10, 11].

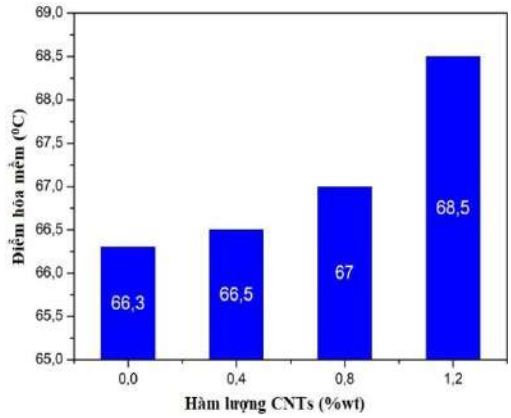


Hình 5: Độ kéo dài của các mẫu với các hàm lượng CNTs khác nhau ở 25 ^{o}C

Hình 5 thể hiện usự thay đổi độ kéo dài của các mẫu composit bitum/CNTs tại 25 °C khi tăng hàm lượng CNTs. Kết quả cho thấy xu hướng giảm rõ rệt: mẫu đối chứng không chứa CNTs đạt giá trị kéo dài 3,0 cm, trong khi mẫu chứa 0,4 %wt CNTs giảm xuống 2,5 cm, tiếp tục còn 1,5 cm ở 0,8 %wt và thấp nhất 1,2 cm tại 1,2 %wt. Sự suy giảm này phản ánh rằng khi gia cường bằng CNTs, vật liệu trở nên cứng hơn và ít biến dạng dẻo hơn, do CNTs tạo ra mạng lưới liên kết trong nền bitum, hạn chế khả năng kéo giãn của vật liệu. Ở hàm lượng CNTs cao, mật độ mạng nano tăng lên làm giảm đáng kể tính dẻo, đồng thời tăng khả năng chống biến dạng của composit. Điều này chứng tỏ CNTs có tác dụng gia cường hiệu quả nhưng đồng thời làm giảm độ mềm dẻo của bitum, vì vậy cần cân nhắc hàm lượng phù hợp để vừa đảm bảo độ cứng chắc vừa duy trì tính đàn hồi cần thiết trong ứng dụng.

Hình 6 cho thấy sự thay đổi điểm hóa mềm của vật liệu composit bitum/CNTs khi bổ sung CNTs với các hàm lượng khác nhau. Kết quả cho thấy điểm hóa mềm có xu hướng tăng dần theo tỉ lệ CNTs: mẫu không chứa CNTs đạt 66,3 °C, khi thêm 0,4 %wt tăng nhẹ lên 66,5 °C, ở 0,8 %wt đạt 67,0 °C và cao nhất là 68,5 °C tại hàm lượng 1,2 %wt. Sự gia tăng này phản ánh rõ vai trò gia cường của CNTs trong việc hạn chế sự chảy mềm của bitum ở nhiệt độ cao. Cơ chế có thể giải thích là các ống nano cacbon, với tỷ lệ bề mặt lớn và khả năng

tương tác mạnh với các thành phần trong bitum, đã tạo thành mạng lưới nano giúp gia tăng độ ổn định nhiệt và giảm chuyển động phân tử của bitum. Nhờ đó, composit có khả năng chịu nhiệt cao hơn, hạn chế biến dạng khi chịu tải trong điều kiện môi trường nhiệt độ cao. Kết quả này chứng minh CNTs là phụ gia hiệu quả giúp cải thiện tính ổn định nhiệt và độ bền cơ lý của bitum.



Hình 6: Điểm hóa mềm của vật liệu composit theo hàm lượng CNTs

Để đánh giá sự phù hợp giữa kết quả thực nghiệm với các mô hình lý thuyết, chúng tôi so sánh kết quả độ kim lún với mô hình Nielsen cho vùng nồng độ thấp [12]. Trong đó, độ kim lún P được coi là nghịch đảo của chỉ số cứng/độ nhớt hiệu dụng [13], do đó có thể quy đổi thành đại lượng:

$$S = P_0/P \propto E/E_m \qquad (1)$$

trong đó: E là môđun hiệu dụng của composit và E_m là môđun của bitum nền. Mô hình Nielsen đưa ra quan hệ tuyến tính như sau:

$$\frac{E}{E_m} = 1 + B\phi \Rightarrow P(\phi) = \frac{P_0}{1+B\phi} \qquad (2)$$

trong đó: ϕ là hàm lượng của CNTs và B là hệ số phản ánh hiệu quả gia cường. Sau khi xử lý dữ liệu thực nghiệm, phép khớp tuyến tính giữa cho thấy mô hình Nielsen mô tả khá sát xu hướng giảm của độ kim lún, với hệ số B ≈ 1,36 $(\%wt)^{-1}$ và hệ số tương quan cao ($R^2 \approx 0,93$) cho thấy sự phù hợp giữa lý thuyết và thực nghiệm.

KẾT LUẬN

Tập thể nghiên cứu đã chế tạo thành công vật liệu composit bitum/CNTs bằng phương pháp khuấy trộn cơ học và tiến hành khảo sát các đặc trưng cơ lý cơ bản. Kết quả cho thấy, sự có mặt của CNTs đã cải thiện rõ rệt tính chất lưu biến của bitum. Cụ thể, tại hàm lượng 1,2 %wt CNTs, độ kim lún giảm từ 3,8 mm xuống còn 1,3 mm (tương đương độ cứng tăng gần 3 lần), độ kéo dài giảm từ 3,0 cm xuống 1,2 cm, trong khi điểm hóa mềm tăng từ 66,3 °C lên 68,5 °C, tức cao hơn khoảng 2,2 °C so với bitum gốc. Ngoài ra, việc áp dụng mô hình Nielsen cho dữ liệu độ kim lún đã cho kết quả khớp tốt với thực nghiệm (hệ số tương quan $R^2 \approx 0,93$), qua đó khẳng định sự hình thành mạng CNTs trong nền bitum đóng vai trò chủ đạo trong việc gia cường cơ tính và nâng cao độ ổn định nhiệt. Những kết quả này không chỉ chứng minh hiệu quả của CNTs trong cải thiện tính chất bitum mà còn mở ra triển vọng ứng dụng thực tiễn của vật liệu composit bitum/CNTs trong xây dựng và bảo trì kết cấu hạ tầng giao thông hiện đại.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. B. Jyothirmai, M. H. Kiranmai and K. Vagdevi, International conference on multifunctional materials (ICMM-2019), AIP Conf. Proc. 2269, 030085-1-030085-6 (2019).
2. M.A. Nazki, T. Chopra, A.K. Chandrappa, Construction and Building Materials, 238, 117693 (2020).
3. Hualong Huang, Yongqiang Wang, Xuan Wu, Jiandong Zhang, Xiaohan Huang, Nanomaterials, 14, 11435311 (2024).
4. Su, M., Ding, Q., He, Z., Huang, X., He, L., Zhao, E, Coatings, 15(6), 625 (2025).
5. B. Golestani, B.H. Nam, F.M. Nejad, S. Fallah, Construction and Building Materials, 91, 32-38 (2015).
6. X. Liu, W. Liu, S. Wu, C. Wang, Constr. Build. Mater. 68, 301-306 (2014).
7. X. Zhou, X. Zhang, S. Xu, S. Wu, Q. Liu, Z. Fan, Molecular Simulation, 43, 312-319 (2017).
8. R. Dubey, D. Dutta, A. Sarkar and P. Chattopadhyay, Nanoscale Advances, 3(20), 5722-5744 (2021).
9. Lian-Mao Peng, Senhu Wang, Zhiyong Zhang, Materials Today, vol.17, issue 9, 433-442 (2014).
10. M. Faramarzi, M. Arabani, A. K. Haghi, and V. Mottaghitalab, Int. J. Pavement Res. Technol., vol. 8, no. 1, 29-37 (2015).
11. V. Choudhary, B. P. Singh, and R. B. Mathur, , Intech, 193-222 (2013).
12. Nielsen, L. E., Journal of Reinforced Plastics and Composites, 7(2), 111-119 (1968).
13. Piskunov, I. V., Bashkirceva, N. Yu., & Emelyanycheva, E. A., Journal of Chemical Technology and Metallurgy, 57(3), 464-479 (2022).

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO THIẾT BỊ PHÂN BIỆT QUẢ CHÍN DỰA TRÊN CƠ CHẾ SÓNG ÂM

Vũ Hoàng Hiệp, Hán Ngọc Anh, Nguyễn Ngọc Trung, Đặng Đức Dũng*

Phòng thí nghiệm Vật liệu đa pha sắt điện - sắt từ, Khoa Vật lý kỹ thuật, Đại học Bách Khoa Hà Nội,
Số 1 đường Đại Cồ Việt, Bạch Mai, Hà Nội

*Email: dung.dangduc@hust.edu.vn

Tóm tắt:

Phân biệt được độ chín của quả đóng một vai trò quan trọng trong việc nâng cao chất lượng sản phẩm nông sản. Cảm biến âm thanh là cảm biến được sử dụng để phát hiện các dao động cơ học từ các nguồn phát âm dựa vào sự thay đổi của áp suất tác động lên màng cảm biến. Khi các loại quả chuyển từ trạng thái xanh sang chín, cấu trúc của thịt quả bên trong thay đổi dẫn đến mật độ của quả thay đổi. Mật độ thay đổi thì dựa vào phân tích tần số va chạm vào bề mặt quả phân tích mật độ môi trường bên trong các quả để phân biệt được quả chín và quả xanh. Việc mật độ môi trường thay đổi kết hợp với việc phân tích cho kết quả về tần số từ đó xác định được mật độ môi trường. Kết quả của nghiên cứu này có tiềm năng vào việc phân loại kiểm soát được thời điểm chín của các loại quả.

Từ khóa: Cảm biến âm thanh, phân tích tín hiệu âm thanh, phát hiện độ chín.

GIỚI THIỆU

Xác định và phân loại độ chín của quả là một khâu then chốt trong sản xuất và chế biến nông sản, bởi nó quyết định chất lượng, giá trị dinh dưỡng cũng như thời hạn bảo quản của sản phẩm. Việc thu hoạch quá sớm có thể làm giảm hương vị và giá trị thương mại, trong khi thu hoạch quá muộn có thể dẫn đến hư hỏng, hao hụt trong quá trình vận chuyển và phân phối. Chính vì vậy, các phương pháp đánh giá độ chín đã và đang được nghiên cứu, cải tiến để đáp ứng yêu cầu ngày càng cao của ngành công nghiệp thực phẩm.

Trong thực tế, có nhiều cách phân biệt quả chín, nguyên tắc của phương pháp này dựa trên sự thay đổi sắc tố trong quá trình chín, ví dụ như quá trình phân hủy chlorophyll làm mất màu xanh, đồng thời tích lũy carotenoid và anthocyanin tạo nên các màu vàng, cam hoặc đỏ đặc trưng.

Mặc dù dễ áp dụng, phương pháp màu sắc vẫn tồn tại nhiều hạn chế. Thứ nhất, màu vỏ không phải lúc nào cũng phản ánh chính xác tình trạng chín bên trong, đặc biệt đối với các loại quả có vỏ dày (như dưa hấu, xoài xanh) hoặc chín không đồng đều. Thứ hai, kết quả đánh giá rất nhạy cảm với điều kiện ánh sáng, góc quan sát và nền môi trường, dẫn đến sai lệch nếu không có hệ thống chiếu sáng tiêu chuẩn. Thứ ba, với các hệ thống xử lý ảnh công nghiệp, chi phí lắp đặt và vận hành có thể khá cao, đòi hỏi phần mềm phân tích và hiệu chuẩn định kỳ.

Để khắc phục những hạn chế này, các hướng tiếp cận mới dựa trên phân tích đặc tính cơ - âm của quả đã được quan tâm trong những năm gần đây. A.M. Bratu et al. đã đưa ra nghiên cứu trong việc kết hợp phổ hấp thụ quang âm bằng laser CO_2 và ảnh đa phổ, cho thấy một số ưu điểm và khả năng độc đáo trong việc đánh giá khí bên trong và các khuyết tật bên ngoài của quả táo [1].

Bên cạnh các công cụ truyền thống thì D. Albert-Weiß và cộng sự đã đưa một nghiên cứu sơ bộ về việc ứng dụng học sâu trong phân loại độ chín của trái cây đã mang lại những kết quả khả quan. Ngoài việc đạt được độ chính xác phân loại 96 % trong giai đoạn kiểm thử, nhóm tác giả còn thu được kết quả tốt liên quan đến hàm mất mát [4].

Ngoài ra, P.R. Armstrong và cộng sự đã đưa ra phương pháp để đánh giá dưa hấu thông qua việc thả rơi ở các độ cao khác nhau và tối đa là 30 cm, bằng cách này các vết nứt bên trong quả dưa hấu sẽ xuất hiện tuỳ vào độ chín của quả [2]. Tuy nhiên phương pháp này có nhược điểm là gây phá huỷ mẫu, không phù hợp cho các ứng dụng. Ngoài ra, Sarah Schotte et al. còn đưa ra báo cáo về kỹ thuật đáp ứng xung âm học trong đánh giá và mô hình hóa độ cứng của quả cà chua [3].

Nhờ sự phát triển của các công cụ thu nhận và phân tích tín hiệu, đặc biệt là biến đổi Fourier nhanh (FFT - Fast Fourier Transform), việc phân tích tín hiệu âm thanh phát ra từ quả trở nên khả thi, nhanh chóng và có độ chính xác cao. Thay vì đánh giá dựa trên cảm quan chủ quan, phương pháp này cho phép xác định tần số cộng hưởng từ đó phân biệt được quả chín và chưa chín. Ngoài ra, phương pháp này ít chịu ảnh

hưởng của ánh sáng môi trường, có thể triển khai với phần cứng đơn giản (microphone, bộ xử lý tín hiệu) và có tiềm năng tích hợp vào các hệ thống phân loại tự động trên dây chuyền sản xuất.

Với những ưu điểm đó, đề tài này tập trung nghiên cứu chế tạo thiết bị phân biệt quả chín dựa trên tần số và mật độ môi trường bằng cảm biến âm thanh. Mục tiêu là xây dựng một bộ đo có khả năng nhận biết sự khác biệt về đặc tính cộng hưởng giữa quả chín và quả chưa chín, góp phần mở ra một hướng tiếp cận mới trong kiểm định chất lượng nông sản, phù hợp với điều kiện sản xuất thực tế.

THỰC NGHIỆM

Một vật khi bị tác động (ví dụ như: gõ hoặc truyền dao động khiến nó rung) thì vật đó sẽ dao động quanh vị trí cân bằng nhờ lực phục hồi bên trong (xảy ra do độ cứng của vật liệu) và khối lượng của vật đó. Dao động này được đặc trưng bởi tần số dao động riêng f_0, phụ thuộc vào độ cứng và khối lượng hiệu dụng của hệ.

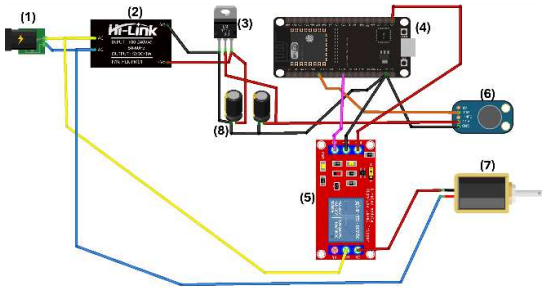
Nếu coi quả chín là một vật rắn hình cầu, thì tần số dao động riêng cơ bản có thể xấp xỉ từ công thức dao động của cầu đàn hồi. Khi quả chín E giảm mạnh do quả chín các mô sinh học sẽ mềm hơn, mà ρ thay đổi ít nên f_0 giảm.

Từ kết quả đo được từ thực nghiệm ta có $f_{\text{thực nghiệm}}$, ta có thể đưa ra:

$$\Delta f = f_{\text{thực nghiệm}} - f_{\text{lý thuyết}}$$

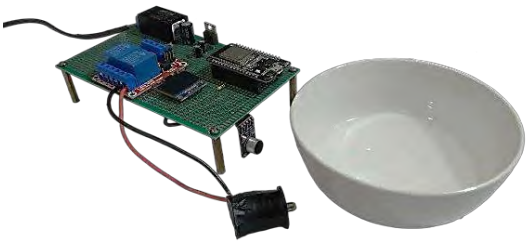
Nếu $|\Delta f|$ nhỏ, thì mô hình lý thuyết phù hợp với mẫu quả đang đo, ngược lại nếu $f_{\text{thực nghiệm}}$ mà thấp hơn nhiều so với giá trị dự kiến của quả xanh (còn cứng), điều đó cho thấy là quả đã chín (mềm). Do đó, khi ta đo f_0 ta sẽ suy ra được E đã biết của các quả xanh và quả chín (từ mẫu chuẩn). So sánh với ngưỡng đã đo được ta có thể kết luận quả chín hay chưa.

Cấu tạo của hệ đo được mô tả trực quan trong Hình 1. Hệ thống trong sơ đồ bao gồm một nguồn điện xoay chiều 220 V được cấp vào thông qua phích cắm điện (1), sau đó đi qua bộ chuyển đổi nguồn AC-DC Hi-Link (2) để hạ áp và biến đổi thành điện áp một chiều 5 V an toàn cho các mạch điều khiển. Điện áp DC này được đưa qua IC ổn áp 3,3 V để chuyển thành nguồn 3,3 V (3) sau đó được đưa qua tụ lọc (8) nhằm ổn định và giảm nhiễu trước khi cấp cho vi điều khiển ESP32 (4) và các module ngoại vi. ESP32 đóng vai trò là bộ xử lý trung tâm, nhận dữ liệu từ cảm biến âm thanh (6) để thu tín hiêu âm thanh và gửi lại vi điều khiển để phân tích, đồng thời vi điều khiển sẽ điều khiển module relay (5) để đóng/ngắt nguồn điện cấp cho tải AC ở vị trí (7), là một solenoid đóng vai trò như là một bộ gõ. Nhờ sự kết hợp giữa nguồn Hi-Link, ESP32, cảm biến âm thanh và relay, hệ thống có thể thu âm thanh phát ra từ các vật được gõ bởi solenoid để tiến hành phân tích. Hình ảnh thực tế của hệ đo được thể hiện trong Hình 2.



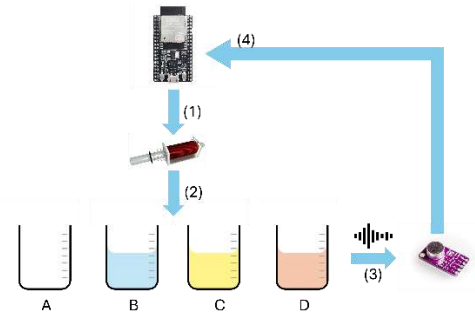
Hình 1. Cấu tạo thiết bị đo

Bộ gõ để tạo dao động âm thanh cho cảm biến là sử dụng một soneloid để gõ liên tục được đặt cách cảm biến âm thanh khoảng 5 cm sao cho nguồn phát âm hướng trực tiếp vào cảm biến âm thanh. Chi tiết thiết lập hệ thí nghiệm được mô tả ở hình dưới như sau: Để tiến hành đo tần số thì ta đặt một vật (là các bát sứ với dung tích là 260 mL) cách bộ gõ sao cho đầu gõ cách vật cần gõ khoảng 0,5 cm. Sau đó hướng trực diện phần va chạm vào cảm biến âm thanh được đặt cách vị trí phát ra âm thanh khoảng 4-5 cm. Hệ phải được đặt cố định để tránh bị xê dịch trong quá trình đo.



Hình 2. Cấu tạo và bố trí thực tế của hệ đo

Sử dụng vi điều khiển để bật bộ gõ trong 3 giây. Trong khi gõ cảm biến âm thanh sẽ thu lại âm thanh và tiến hành chuyển thành tần số (trước khi thu cần phát các tần số chuẩn để đo để hiệu chỉnh cảm biến). Mẫu được sử dụng để kiểm nghiệm trong phép đo này là một bát sứ đồng nhất với dung tích là 260 mL. Trình tự hoạt động của hệ đo được thể hiện ở hình sơ đồ dưới đây:



Hình 3. Trình tự hoạt động của hệ đo với các trường hợp chất lỏng khác nhau (A) không khí (B) nước (C) dầu ăn (D) gel carrageenan

Trình tự hoạt động của hệ đo được thể hiện trong Hình 3, vi điều khiển sẽ điều khiển bật bộ gõ trong khoảng thời gian 3 giây (1), bộ gõ sẽ gõ vào từng mẫu lần lượt theo thứ tự A, B, C, D (Các mẫu này có kích thước như nhau, và được đặt ở cùng một vị trí cố định) (2). Sau khi gõ vào từng mẫu âm thanh phát ra sẽ được vi điều khiển thu lại (3) và tín hiệu âm thanh được gửi về vi điều khiển và tiến hành phân tích (4).

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Sau khi thử nghiệm trên 4 mẫu với các trường hợp chất lỏng khác nhau với số lần đo trên mỗi mẫu là 10 lần thì ta thu được bảng tần số với các loại dung dịch khác nhau như sau:

Bảng 1: Sự thay đổi của tần số khi chưa và sau khi thêm chất lỏng lần lượt là nước, dầu ăn, gel carrageenan vào vật chứa

Lần đo	**0 mL**	**260 mL nước**
1	2212,56 Hz	1153,17 Hz
2	2210,16 Hz	1152,25 Hz
3	2213,23 Hz	1152,87 Hz
4	2212,32 Hz	1154,59 Hz
5	2214,08 Hz	1155,63 Hz
6	2213,26 Hz	1153,95 Hz
7	2212,59 Hz	1153,36 Hz
8	2213,49 Hz	1154,34 Hz
9	2211,63 Hz	1152,27 Hz
10	2214,78 Hz	1152,41 Hz
Lần đo	**260 mL dầu ăn**	**260 ml gel carrageenan**
1	1813,53 Hz	2804,24 Hz
2	1812,19 Hz	2806,63 Hz
3	1815,32 Hz	2804,74 Hz
4	1814,85 Hz	2803,13 Hz
5	1816,39 Hz	2805,99 Hz
6	1813,44 Hz	2807,28 Hz
7	1812,52 Hz	2805,46 Hz
8	1813,81 Hz	2806,04 Hz
9	1813,26 Hz	2807,56 Hz
10	1814,76 Hz	2805,53 Hz

Từ 10 lần đo cho mỗi điều kiện, tần số đỉnh (±SD) như sau: Bát rỗng (0 mL): 2212,59±1,34 Hz; 260 mL nước: 1153,49±1,13 Hz; 260 mL dầu ăn: 1813,95±1,32 Hz; 260 mL gel carrageenan: 2805,66±1,37 Hz. Độ biến thiên trong từng nhóm rất nhỏ ($SD \approx 1 - 1{,}4$ Hz), cho thấy phép đo ổn định, lặp lại tốt. Chênh lệch giữa các nhóm lớn hàng trăm Hz điều này chứng tỏ các tần số tách cụm rõ ràng thành các mức tần số riêng biệt.

Tỷ lệ thay đổi so với bát rỗng ($\Delta f/f_0$): Nước: -47,9 %; Dầu ăn: -18,0 %; Gel carrageenan: +26,8 %. Với số lượng lần thử là n = 10 và SD ≈ 1-1,4 Hz, sai số chuẩn ≈ 0,35-0,45 Hz; khoảng tin cậy 95 % cho từng trung bình ~0,9 Hz. Vì thế, với phân bố tần số tách biệt rõ ràng, bộ phân loại có thể nhận biết được các loại chất lỏng khác nhau trong cùng một điều kiện.

Với chất lỏng, $k_{môi\ trường} \approx 0$ ở dao động nhỏ, còn khối lượng hiệu dụng tăng do phần chất lỏng "đi cùng" chuyển động thành bát khiến tần số f giảm. Nước có mật độ cao và ghép biên mạnh hơn dẫn đến tải khối lượng lớn nhất khiến cho tần số giảm nhiều nhất (- 47,9 %). Dầu ăn có mật độ thấp hơn nước và trở kháng âm nhỏ hơn khiến phần chất lỏng tham gia dao động ít hơn; thêm vào đó độ nhớt cao làm giảm biên dao động chất lỏng dẫn đến giảm tần số ít hơn (-18,0 %).

Gel carrageenan (bán rắn) không còn hoạt động như chất lỏng tự do. Khối gel tiếp xúc diện rộng với lòng bát có thể bổ sung độ cứng hiệu dụng, khiến cho giảm khối lượng dao động tham gia (khối gel ít "lắc theo" do dính/ràng buộc),và thay đổi điều kiện biên (ràng buộc thành bát chặt hơn). Nếu mức tăng độ cứng k vượt trội so với tăng khối lượng m, hệ quả là f tăng vượt cả trạng thái rỗng. Ngoài ra, có khả năng đỉnh tần số chi phối ở trạng thái gel là một mode khác (mode bậc cao, "cứng" hơn) trở nên trội khi chất lỏng không còn làm mềm/pha trộn các mode thấp hơn.

Dựa trực tiếp trên các kết quả đã đo (bốn điều kiện cho ra bốn cụm tần số cách xa nhau có thể kết luận phương pháp này rất phù hợp để phát hiện quả chín vì có độ nhạy cao với thay đổi bên trong vật thể, khi thay đổi "môi trường bên trong" (nước, dầu, gel), tần số đỉnh dịch chuyển hàng trăm Hz. Điều này chứng tỏ phép đo rất nhạy với khác biệt về "tính bên trong" của mẫu. Ở quả, khi chín, độ cứng mô, lượng nước, kết cấu mô thay đổi - và phép đo này phản ứng rõ rệt với những thay đổi như thế.

Tín hiệu ổn định và lặp lại tốt. Mỗi điều kiện đo 10 lần cho SD ≈ 1-1,4 Hz (rất nhỏ so với khoảng cách giữa các nhóm). Độ lặp lại cao nghĩa là khi áp dụng cho quả thật, thiết bị có thể phân loại ổn định chứ không mang tính ngẫu nhiên. Ngưỡng phân loại đơn giản, dễ triển khai bốn nhóm (rỗng/nước/dầu/gel) tách xa nhau, như vậy chỉ cần một ngưỡng tần số (hoặc vài ngưỡng) là có thể phân loại khá chính xác. Với quả, ta chỉ cần hiệu chuẩn ngưỡng cho xanh - bán chín - chín là có thể chạy thực tế, không bắt buộc dùng mô hình phức tạp. Có thể dùng chỉ số chuẩn hóa (so với tần số "chuẩn" của đồ gá hoặc mẫu đối chiếu) để giảm ảnh hưởng khác biệt cá thể/thiết bị. Điều này rất hữu ích khi đo nhiều giống quả, nhiều lứa thu hoạch cùng lúc.

Dữ liệu của sau khi đo cho thấy: môi trường "mềm/ẩm" (tương tự quả chín hơn) làm giảm tần số đo; môi trường "cứng hơn/ràng buộc hơn" làm tăng tần số. Đây cũng chính là xu hướng thường gặp giữa quả xanh (cứng hơn) và quả chín (mềm hơn, nhiều dịch hơn) khiến tần số là chỉ thị phù hợp cho trạng thái chín.

KẾT LUẬN

Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã tóm tắt ngắn gọn các ứng dụng gần đây của phương pháp phân tích tần số cộng hưởng và mật độ môi trường trong việc đánh giá và phân loại độ chín của quả. Kết quả của chúng tôi cho thấy đặc trưng tần số dao động thu được từ tác động cơ học lên các mẫu phản ánh rõ rệt sự khác biệt về khối lượng riêng, độ đàn hồi và phân bố dịch bên trong mô quả giữa các giai đoạn chín.

Độ chính xác trong việc phân biệt độ chín không chỉ phụ thuộc vào tần số cộng hưởng chính, mà còn phụ thuộc vào các yếu tố đi kèm như sự suy hao tín hiệu, phổ hài bậc cao và tương tác giữa sóng âm với cấu trúc vi mô của mô quả. Chúng tôi nhận thấy rằng sự kết hợp giữa thông tin tần số, biên độ và mật độ môi trường có thể tạo nên một mô hình nhận dạng đáng tin cậy, hạn chế được sai số do biến thiên tự nhiên của từng cá thể quả. Hơn nữa, nguyên lý đo này có tiềm năng ứng dụng rộng rãi cho nhiều loại quả khác nhau, miễn là có sự điều chỉnh phù hợp về ngưỡng tần số và tham số phân loại.

Chúng tôi tin rằng những phát hiện này sẽ góp phần quan trọng vào việc phát triển các thiết bị kiểm tra độ chín của quả một cách nhanh chóng, không phá hủy và có thể triển khai trong sản xuất và phân phối nông sản. Việc áp dụng phương pháp phân tích cộng hưởng cơ - âm kết hợp với cảm biến âm thanh mở ra hướng tiếp cận hiệu quả và kinh tế cho ngành bảo quản và chế biến thực phẩm, đồng thời tạo tiền đề cho các nghiên cứu mở rộng về đánh giá chất lượng nông sản dựa trên đặc tính dao động.

Lời cảm ơn: Nghiên cứu này được tài trợ bởi Đại học Bách khoa Hà Nội (HUST) trong đề tài mã số T2024-PC-011.

Tài liệu tham khảo

1. AM. Bratu, C. Popa, M. Bojan et al. Scientific Reports, 11, 7782 (2021).
2. P.R. Armstrong, M.L. Stone, G.H. Brusewitz. Applied Engineering in Agriculture, 13(5), 641-645 (1997).
3. S. Schotte, N.D. Belie, J.D. Baerdemaeker. Postharvest Biology and Technology, 17, 2, 105-115 (1999).
4. D.A. Weiß, E. Hajdini, M. Heinrich, A. Osman. Virtual: 3rd International Symposium on Structural Health Monitoring and Nondestructive Testing, Quebeq, Canada, 12 (2020).

HỆ THỐNG BÁO VÀ CHỮA CHÁY THÔNG MINH SỬ DỤNG CẢM BIẾN NHIỆT ĐIỆN HỒNG NGOẠI CHO NHÀ TRỌ VÀ CHUNG CƯ MINI

Đặng Tuấn Đạt[1], Nguyễn Đăng Cơ[1,*], Đồng Quốc Việt[1], Nguyễn Tuấn Cảnh[1], Bùi Đình Tú[1]

[1]Khoa Vật lý kỹ thuật và Công nghệ nano, Trường Đại học Công nghệ,
Đại học Quốc gia Hà Nội, Số 144 Xuân Thủy, Cầu Giấy, Hà Nội.

*Email: cond@vnu.edu.vn

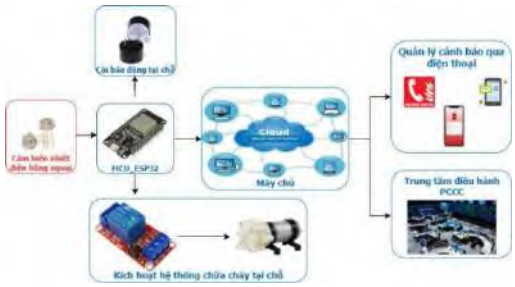
Tóm tắt:

Trong bối cảnh số vụ hỏa hoạn tại các khu nhà trọ và chung cư mini ngày càng gia tăng, kéo theo thiệt hại nghiêm trọng về người và tài sản, nhu cầu triển khai các giải pháp phòng cháy chữa cháy (PCCC) hiệu quả và chi phí hợp lý đang trở nên cấp thiết. Nghiên cứu này giới thiệu một hệ thống báo cháy và chữa cháy thông minh, tích hợp khả năng giám sát liên tục và phản ứng tự động nhằm nâng cao hiệu quả ứng phó trong giai đoạn đầu khi xảy ra sự cố cháy. Hệ thống được trang bị cảm biến hồng ngoại nhiệt điện để phát hiện sự gia tăng bất thường của nhiệt độ, kết hợp với thuật toán định vị nhằm xác định chính xác vị trí đám cháy. Sau khi phát hiện, vi điều khiển sẽ kích hoạt cơ cấu phun nước tự động, điều chỉnh góc phun tối ưu để dập tắt ngọn lửa tại khu vực phát sinh cháy. Thiết bị có thiết kế nhỏ gọn, hoạt động ở điện áp thấp (12 V), dễ lắp đặt và phù hợp với các không gian hạn chế như nhà trọ và chung cư mini. Ngoài ra, hệ thống còn được tích hợp còi báo động và các phương thức cảnh báo khác để hỗ trợ sơ tán và ứng phó khẩn cấp. Kết quả thử nghiệm thực tế cho thấy hệ thống có khả năng phát hiện sớm và xử lý hiệu quả đám cháy trong giai đoạn đầu, góp phần đáng kể trong việc giảm thiểu thiệt hại và nâng cao an toàn cho cư dân.

Từ khóa: Báo cháy thông minh, cảm biến hồng ngoại, chữa cháy tự động, nhà trọ, chung cư mini.

GIỚI THIỆU

Trong những năm gần đây, tình trạng cháy nổ tại các khu nhà trọ và chung cư mini ở Việt Nam có xu hướng gia tăng, để lại hậu quả nghiêm trọng cả về người lẫn tài sản [1]. Đặc biệt, các vụ cháy xảy ra tại khu dân cư mật độ cao thường có mức độ tàn phá lớn do hệ thống lối thoát hiểm hạn chế, trang thiết bị phòng cháy chữa cháy (PCCC) chưa đầy đủ, và thời gian ứng cứu kéo dài. Thống kê của Cục Cảnh sát PCCC và CNCH cho thấy, số vụ cháy tại loại hình nhà ở kết hợp cho thuê đang tăng nhanh, đặt ra yêu cầu cấp thiết về các giải pháp PCCC hiệu quả, chi phí hợp lý và có khả năng triển khai dễ dàng ở quy mô nhỏ. Sự phát triển của cuộc cách mạng công nghiệp lần thứ tư đã mở ra cơ hội ứng dụng các công nghệ tiên tiến như Internet vạn vật (IoT), cảm biến thông minh, vi điều khiển hiệu năng cao và kỹ thuật điều khiển tự động trong việc xây dựng các hệ thống PCCC thông minh [2, 3]. Trên thế giới, nhiều nghiên cứu đã tích hợp cảm biến nhiệt, cảm biến khói, camera AI với hệ thống dập lửa tự động nhằm nâng cao tốc độ và độ chính xác trong phát hiện và xử lý sự cố. Tuy nhiên, tại Việt Nam, việc áp dụng các hệ thống này vào nhà trọ và chung cư mini vẫn còn hạn chế, chủ yếu do chi phí cao, thiết kế cồng kềnh và yêu cầu kỹ thuật lắp đặt phức tạp.



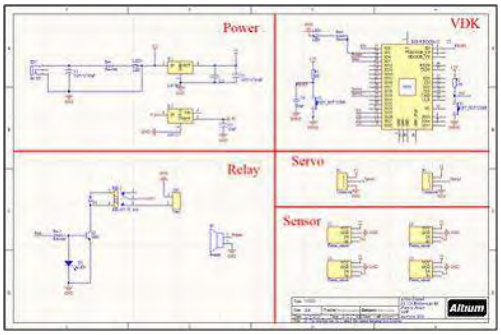
Hình 1: Sơ đồ minh hoạ hệ thống báo và chữa cháy thông minh sử dụng cảm biến nhiệt điện hồng ngoại

Để khắc phục những hạn chế trên, nghiên cứu này đề xuất và phát triển một hệ thống báo cháy và chữa cháy thông minh có chi phí thấp, thiết kế nhỏ gọn và dễ triển khai trong không gian vừa và nhỏ. Hệ thống sử dụng cụm cảm biến hồng ngoại nhiệt điện bố trí đa hướng để phát hiện nhanh sự gia tăng bất thường về nhiệt độ và xác định vị trí đám cháy. Dữ liệu thu được được xử lý bởi vi điều khiển ESP32, từ đó điều khiển servo định hướng vòi phun, kích hoạt bơm nước và còi cảnh báo (Hình 1). Thiết bị hoạt động ở điện áp 12 V, đảm bảo tính an toàn, linh hoạt, đồng thời đáp ứng yêu cầu giám sát liên tục và phản ứng tức thời khi có sự cố, góp phần nâng cao hiệu quả PCCC tại các công trình dân dụng quy mô nhỏ.

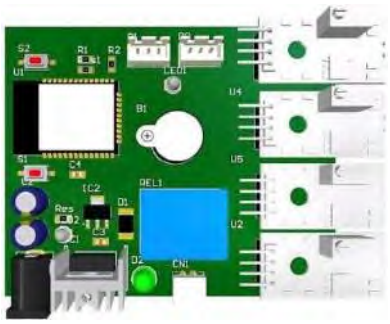
THỰC NGHIỆM

Quy trình chế tạo hệ thống thiết bị

Hệ thống được thiết kế sử dụng cảm biến nhiệt điện hồng ngoại nhằm phát hiện nhanh sự gia tăng bất thường của nhiệt độ, cho phép đo không tiếp xúc với độ chính xác cao. Vi điều khiển ESP32-WROOM-32 đảm nhiệm chức năng xử lý dữ liệu thu từ cảm biến, điều khiển servo, bơm nước và còi báo động, đồng thời tích hợp các giao thức truyền thông Wi-Fi, Bluetooth, I2C, UART và SPI, đáp ứng yêu cầu kết nối và điều khiển linh hoạt. Sơ đồ nguyên lý của hệ thống báo cháy và chữa cháy thông minh được thể hiện như Hình 2. Cơ cấu phun nước bao gồm hai servo điều khiển hướng vòi phun theo hai trục tọa độ, kết hợp với bơm mini 12 V được kích hoạt thông qua relay. Nguồn điện cấp cho hệ thống sử dụng adapter 12 V-2 A, qua mạch hạ áp DC-DC để cung cấp mức điện áp phù hợp cho các khối chức năng [4].



Hình 2: Sơ đồ nguyên lý của hệ thống báo cháy và chữa cháy thông minh



Hình 3: Thiết kế mạch PCB cho hệ thống báo cháy và chữa cháy thông minh

Bo mạch điều khiển được thiết kế bằng phần mềm chuyên dụng Altium Designer, tích hợp tối ưu các khối nguồn, cảm biến, relay và cổng kết nối, nhằm giảm thiểu nhiễu điện từ và tiết kiệm không gian lắp đặt (Hình 3). Sau khi hoàn thiện thiết kế, mạch in (PCB) được chế tạo và hàn linh kiện theo tiêu chuẩn kỹ thuật.

Phần vỏ bảo vệ thiết bị được thiết kế bằng phần mềm Autodesk Inventor và chế tạo bằng công nghệ in 3D sử dụng máy in 3D Anycubic I3 Mega với vật liệu nhựa PLA như Hình 4. Thiết kế này đảm bảo bảo vệ linh kiện bên trong, đồng thời bố trí khe thoáng tối ưu cho cảm biến và cơ cấu vòi phun, giúp duy trì hiệu quả giám sát và dập lửa trong điều kiện vận hành thực tế.

Hình 4: Máy in 3D Anycubic I3 Mega (a) và các vỏ cảm biến được chế tạo (b)

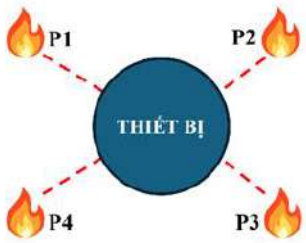
Hình 5: Hệ thống kiểm thử và đánh giá cảm biến báo cháy và chữa cháy thông minh theo tiêu chuẩn ISO 17025:2017

Quá trình kiểm thử hệ thống thiết bị

Quá trình kiểm thử hệ thống báo cháy và chữa cháy thông minh được tiến hành bằng thiết bị hầm kiểm tra đầu báo cháy nhiệt (Model: TC-WZ5918, Yingkou Tiancheng Fire Protection Equipment Co., Ltd.). Đây là thiết bị chuyên dụng có khả năng mô phỏng kịch bản gia tăng nhiệt độ môi trường theo tham số cài đặt, phục vụ đánh giá hiệu suất phát hiện và phản ứng của các loại cảm biến nhiệt (Hình 5).

Trong nghiên cứu này, hệ thống cảm biến được lắp đặt tại vị trí trung tâm buồng thử và cố định bằng thanh ren cùng đế gá chuyên dụng. Cụm bốn cảm biến hồng ngoại được bố trí đối xứng quanh vòi phun và kết nối với vi điều khiển ESP32. Vi điều

khiển này đảm nhận việc điều khiển hai servo MG996R để định hướng vòi phun theo hai trục ngang - dọc, đồng thời quản lý hoạt động của bơm mini 12 V (lưu lượng 2,5 L/phút) và còi báo động 12 V, 100 dB.



Hình 7: Bốn vị trí thử nghiệm nguồn nhiệt mô phỏng (P1-P4)

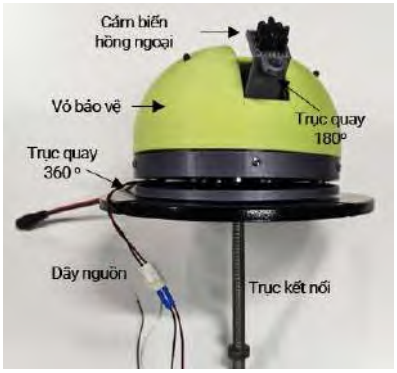
Quá trình thử nghiệm được thiết lập với các kịch bản mô phỏng thực tế trên bảng điều khiển TC-WZ5918 gồm các thông số: nhiệt độ khởi động 20 °C; tốc độ gia nhiệt 1,0 °C/phút; nhiệt độ bảo lưu tối đa 80 °C; thời gian duy trì 10 phút và lưu lượng gió tuần hoàn 0,8 m/s. Trong suốt thí nghiệm, hệ thống gia nhiệt của TC-WZ5918 duy trì và điều chỉnh nhiệt độ trong buồng, đồng thời ghi nhận sự biến thiên nhiệt độ theo thời gian thực. Khi nhiệt độ tại cảm biến vượt quá ngưỡng kích hoạt (nhiệt độ nền + 10 °C), vi điều khiển ESP32 xử lý dữ liệu để xác định hướng có nguồn nhiệt lớn nhất, sau đó điều khiển servo xoay vòi phun về vị trí tương ứng, đồng thời kích hoạt bơm và còi báo động. Thử nghiệm được tiến hành ở bốn vị trí nguồn nhiệt mô phỏng (P1-P4), mỗi vị trí lặp lại 5 lần để đảm bảo tính thống kê như Hình 7.

Các thông số đo bao gồm: Thời gian phát hiện nhiệt độ vượt ngưỡng, thời gian phản ứng (từ khi phát hiện đến khi bắt đầu phun nước), tổng thời gian phản ứng, độ chính xác định hướng, và tỷ lệ dập cháy thành công.

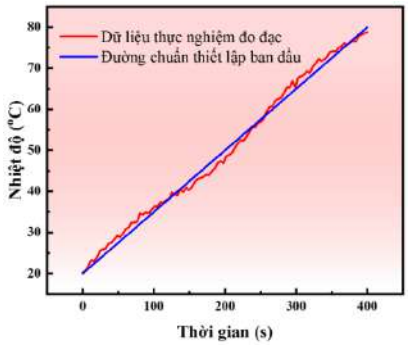
KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Hệ thống báo cháy - chữa cháy thông minh sau khi thiết kế và chế tạo đã được lắp ráp hoàn chỉnh, đáp ứng yêu cầu kỹ thuật và được kết nối đồng bộ, cố định trên khung đỡ như Hình 8. Hệ thống điều khiển được cấp nguồn qua bộ hạ áp DC-DC, đảm bảo điện áp ổn định cho cả khối xử lý tín hiệu và cơ cấu chấp hành.

Thiết bị được đặt trong hầm kiểm tra đầu báo cháy nhiệt để đánh giá hiệu suất, với quá trình gia nhiệt từ ~20-80 °C ở tốc độ ổn định. Hệ thống đo của TC-WZ5918 đồng thời ghi nhận và so sánh dữ liệu nhiệt độ theo thời gian với đường chuẩn lý thuyết. Kết quả thể hiện ở Hình 9, trong đó đường đen biểu diễn dữ liệu thực nghiệm, còn đường đỏ là đường chuẩn.



Hình 8: Hệ thống báo cháy và chữa cháy thông minh hoàn thiện



Hình 9: Khả năng đáp ứng của hệ thống báo cháy và chữa cháy thông minh

Kết quả Hình 9 cho thấy dữ liệu thực nghiệm bám sát đường chuẩn trong suốt quá trình gia nhiệt, chứng tỏ thiết bị phản ứng nhanh và ổn định trước biến thiên nhiệt độ. Sai lệch chỉ xuất hiện tại các giai đoạn biến thiên nhiệt độ nhanh, chủ yếu do quán tính nhiệt của cảm biến và nhiễu tín hiệu, nhưng vẫn nằm trong giới hạn sai số cho phép, không ảnh hưởng đến hiệu quả phát hiện và phản ứng của hệ thống.

Hệ thống báo cháy và chữa cháy thông minh cho thấy khả năng phát hiện và phản ứng nhanh với đám cháy ở nhiều hướng khác nhau. Theo Bảng 1, thời gian phản ứng trung bình đạt 2,08 giây, đáp ứng yêu cầu xử lý nhanh ở giai đoạn đầu, qua đó hạn chế nguy cơ cháy lan. Cụm cảm biến hồng ngoại nhiệt điện thể hiện độ nhạy và độ chính xác cao trong định vị nguồn nhiệt, phản ánh độ tin cậy của thuật toán xử lý và cơ cấu điều khiển vòi phun.

Bảng 1: Khả năng đáp ứng, phát hiện đám cháy theo hướng của hệ thống

Hướng cháy	Thời gian phát hiện (s)	Thời gian phản ứng (s)	Tổng thời gian (s)
P1	0.85	1.2	2.05
P2	0.92	1.15	2.07
P3	0.88	1.25	2.13
P4	0.9	1.18	2.08
Trung bình	0.89	1.2	2.08

Về hiệu quả dập cháy, hệ thống đạt tỷ lệ thành công 100% tại hướng P1 và P2, trong khi P3 và P4 giảm nhẹ xuống 93% và 96% do nhiễu nhiệt từ luồng khí tuần hoàn làm giảm chênh lệch tín hiệu cảm biến.

Các thử nghiệm được thực hiện trong buồng kiểm định TC-WZ5918 đạt chuẩn ISO 17025:2017 với môi trường gió tuần hoàn 0,8 m/s, đảm bảo tính lặp lại và độ chính xác. Tuy nhiên, điều kiện này chưa phản ánh đầy đủ các yếu tố phức tạp ngoài thực tế như: khói dày, gió đối lưu mạnh hay vật cản,… Vì vậy, trong các nghiên cứu tiếp theo hệ thống sẽ được tiến hành kiểm thử trong môi trường thực tế để đánh giá toàn diện hơn giới hạn ứng dụng.

So với các giải pháp PCCC hiện nay như đầu báo nhiệt/khói kết hợp bình chữa cháy xách tay, hệ sprinkler cố định hoặc hệ thống nhập khẩu tích hợp IoT, hệ thống đề xuất cho thấy nhiều ưu điểm. Về chi phí, tổng kinh phí linh kiện chỉ khoảng 1 triệu VNĐ, thấp hơn đáng kể so với hệ sprinkler (10-20 triệu VNĐ/căn hộ nhỏ) và tương đương phương án đầu báo kèm bình chữa cháy, nhưng có thêm khả năng dập tự động. Về hiệu suất, hệ thống đạt thời gian phản ứng trung bình 2,08 s, nhanh hơn đầu báo nhiệt (3-5 s), tiệm cận đầu báo khói và ít chịu ảnh hưởng bởi bụi hay nhiễu khói giả. Về tính triển khai, thiết bị gọn nhẹ, sử dụng nguồn 12 V, dễ lắp đặt trong không gian hạn chế, trong khi hệ sprinkler đòi hỏi hạ tầng phức tạp.

Hệ thống sử dụng các linh kiện phổ thông như ESP32, cảm biến hồng ngoại nhiệt điện và servo MG996R, vốn có độ bền và khả năng vận hành ổn định ở điện áp thấp. Trong tương lai, để nâng cao độ tin cậy trong môi trường thực tế, nhóm nghiên cứu sẽ xây dựng quy trình bảo trì định kỳ (vệ sinh cảm biến, kiểm tra bơm và vòi phun, thay thế linh kiện cơ khí định kỳ). Đồng thời, việc tích hợp thêm cảm biến khói, kết nối IoT và tối ưu hóa cơ cấu cơ khí sẽ giúp hệ thống đạt hiệu quả cao hơn, mở rộng khả năng ứng dụng trong các không gian dân dụng và công trình phù hợp.

KẾT LUẬN

Nghiên cứu đã thiết kế, chế tạo và kiểm chứng một hệ thống báo cháy và chữa cháy thông minh sử dụng cụm cảm biến hồng ngoại nhiệt điện kết hợp cơ cấu servo định hướng vòi phun. Hệ thống được thử nghiệm trên thiết bị TC-WZ5918 với các kịch bản mô phỏng thực tế cháy ở nhiều vị trí khác nhau. Kết quả cho thấy hệ thống đạt thời gian phát hiện < 1 s, tổng thời gian phản ứng < 2,2 s, độ chính xác định vị > 90 % và tỷ lệ dập cháy ≥ 91,5 % ở tất cả các hướng. Các thông số này khẳng định khả năng phát hiện và xử lý nhanh ngay từ giai đoạn đầu, phù hợp ứng dụng trong không gian vừa và nhỏ như nhà trọ, chung cư mini. Bên cạnh hiệu suất cao, thiết bị có thiết kế nhỏ gọn, chi phí thấp, dễ lắp đặt, vận hành và sửa chữa, cho thấy tiềm năng ứng dụng thực tế rộng rãi. Trong tương lai, hệ thống có thể được nâng cấp bằng cách tích hợp cảm biến khói, kết nối IoT cho cảnh báo từ xa và tối ưu hóa cơ cấu vòi phun nhằm nâng cao hiệu quả trong điều kiện môi trường phức tạp.

Lời cảm ơn: Khoa Vật lý kỹ thuật và Công nghệ nano, Trường Đại học Công nghệ, ĐHQGHN và Công ty Cổ phần Kiểm định thiết bị phòng cháy chữa cháy Hà Nội, Xuân Phương, Hà Nội (ISO 17025:2017).

Tài liệu tham khảo

1. Vietnam Fire and Rescue Police Department, Annual Fire Report 2024, Ministry of Public Security, 2024.
2. L. Atzori, A. Iera, and G. Morabito, Computer Networks, 54(15), 2787-2805 (2010).
3. Y.H. Kim et al., Sensors, 21(5), 1-15 (2021).
4. H.P. Nguyen et al., Int. J. Electr. Comput. Eng., 13(2), 215-224 (2023).

RESEARCH ON THE EFFECT OF HARD AND SOFT IMPLICATIONS ON NANO-STRUCTURED PZT CERAMICS

Nguyen Duy Anh Tuan

Industrial University of Ho Chi Minh City, 12 Nguyen Van Bao, Hanh Thong Ward, Ho Chi Minh City, Vietnam

Email: nguyenduyanhtuan@iuh.edu.vn

Abstract:

In this paper, we present the process of fabricating nanostructured PZT ceramics by the Pechini method combined with microwaves. We successively add soft dopants Ta_2O_5 and hard dopants Cr_2O_3 into the sample system, and we investigate the influence of each type of dopants on the sample system. We determine the best influence of hard and soft dopants on the sample system. From there, we successfully fabricated a sample system doped with both hard and soft impurities with optimal properties. The ceramic system we studied is the $Pb(Zr_{8.25}Ti_{1.75})O_3$ ceramic system. When investigating the influence of impurities on piezoelectric properties, we obtained the coefficients: electromechanical coupling coefficient according to radius k_p, electromechanical coupling coefficient according to thickness k_t, k_{31}, piezoelectric coefficient d_{31}, g_{31}, frequency constant N_t. The electromechanical coupling coefficients k_p, k_t, k_{31} are all quite low and approximately the same in the sample series, indicating a relatively weak piezoelectric effect in the Zr-rich region. The maximum pyroelectric coefficients of the PZT-Ta-Cr, PZT-Ta, PZT-Cr sample systems are respectively: 29.74×10^{-3} C.m^{-2}K^{-1} (271 ^{o}C); 14.87×10^{-3} C.m^{-2} K^{-1} (234 ^{o}C); 40.50×10^{-3} C.m^{-2}K^{-1} (312 ^{o}C). The isothermal specific heat capacity of the PZT-Cr-Ta, PZT-Ta, PZT-Cr samples is respectively: 2.72×10^6 J/m^{3}K; 2.66×10^6 J/m^{3}K; 2.72×10^6 J/m^{3}K. The FM, FMD quality factors of the PZT-Cr-Ta, PZT-Ta, PZT-Cr samples are respectively: 16.04×10^{-13} C.m/J and 16.54×10^{-11} C.m/J; 6.34×10^{-13} C.m/J and 7.70×10^{-11} C.m/J; 6.48×10^{-13} C.m/J and 4.55×10^{-11} C.m/J.

Keywords: Doped PZT nano, pyroelectric coefficient of PZT ceramic, PZT-Ta, PZT-Cr, PZT-Ta-Cr.

INTRODUCTION

In this paper, we present an improved PZT ceramic fabrication process, instead of the traditional method [1, 2], the Pechini method combined with microwaves. This is a bottom up method, to fabricate nano-sized materials. We start from oxides $PbTiO_3$, $PbZrO_3$, Cr_2O_3 and Ta_2O_5 dissolved in 10 % HNO_3 solution. The solution after dissolution is in the form of a sol containing ions (Pb^{2+}, Zr^{4+}, Ti^{4+}, Cr^{3+}, Ta^{5+}) $(NO_3)_x$ in a transparent color. Using the co-precipitation method, we obtain nano-structured PZT powder.

EXPERIMENTAL

The material systems we fabricated have the following formulas: the hard doped system PZT(8.25/1.75) - x Cr_2O_3 (PZT-Cr with x = 0; 0.50; 0.75; 1.00; 1.25; 1.5; 2 %mol); the soft doping system PZT(8.25/1.75) - yTa_2O_5 (PZT-Ta with y = 0; 0.5; 1.0; 1.5, 2 %mol) and the simultaneous doping system of the two above types of impurities PZT(8.25/1.75) - mCr_2O_3 - nTa_2O_5. (PZT-Cr-Ta).The starting materials are 99.9 % purity oxides: PbO, ZrO_2, TiO_2, Cr_2O_3 and Ta_2O_5. However, these oxides do not dissolve easily in 10 % HNO_3. we have improved and have dissolved the calcined PZT powder in diluted HNO_3 with microwaves [3]. And a light orange transparent solution (Fig. 1) consisting of ions (Pb^{2+}, Zr^{4+}, Ti^{4+}, Cr^{3+}, Ta^{5+})$(NO_3)_x$ in sol form was obtained. The solution was cooled and stirred with NH_4OH solution. The molecules gradually precipitated into a paste with a pH value adjusted in the range of 9 to 10. We continued to anneal from 550 to 700 ^{o}C and obtained nanostructured PZT powder. The process can be summarized in the diagram in Fig. 1.

RESULTS AND DISCUSSION

A. Effect of Cr_2O_3 concentration

A.1. Piezoelectricity

From Tab1, it can be seen that the electromechanical coefficient k_p, k_t, k_{31} increases until the concentration x = 0.75 %mol Cr_2O_3 (C2) and then gradually decreases.The piezoelectric effect increases with hard doping up to a certain concentration, here corresponding to C2, and then decreases with further increase in doping concentration. The electromechanical coupling coefficients are all low, the piezoelectric effect is relatively weak because the material is far from the morphological phase boundary, in the Zr-rich region [5, 6] of the PZT diagram.

Figure 1: PZT-Cr-Ta solution before and after forming glue; Synthesis process of PZT material by Pechini method combined with microwave heating

Table 1. Some constants and piezoelectric coefficients of samples M0, C1 - C6

Sample	k_p	k_t	k_{31}	$d_{31}.10^{-12}$ (C/N)	$g_{31}.10^{-4}$ .Vm/N	N_t Hz.m
M0	0,19	0,19	0,02	5,13	6,28	1991
C1	0,19	0,19	0,02	5,22	10,43	2059
C2	0,22	0,23	0,03	6,83	15,66	1984
C3	0,12	0,12	0,01	1,84	4,50	1918
C4	0,13	0,13	0,01	1,85	6,10	1189
C5	0,14	0,14	0,01	2,73	7,03	2506
C6	0,11	0,11	0,01	1,60	3,26	1972

A.2. Pyroelectric coefficient

By the method of measuring the direct pyroelectric coefficient [7], we have the results in Table 2. All ceramic components have high pyroelectric coefficients with maximum peaks γ_{max} = (10.95 - 41.20).10^{-3}C.m^{-2}.K^{-1}. At room temperature (33 ^{o}C): γ_0 = (0.91-3.05).10^{-4} C.m^{-2}.K^{-1}. Thus, the concentration of Cr_2O_3 has a strong influence on the pyroelectric properties of all samples of the system under study. The strongest pyroelectric effect is at the composition x = 1.25 %mol Cr_2O_3 (C4). This ceramic sample has the following parameters: γ_{max}= 40.50×10^{-3}C.m^{-2}.K^{-1}, at room temperature (33 ^{o}C) γ_0 = 3.05×10^{-4} C.m^{-2}.K^{-1}.

Table 2. Maximum pyroelectric coefficient, pyroelectric coefficient at room temperature of ceramic samples

Sample	Maximum pyroelectric coefficient (10^{-3} C.m^{-2}K^{-1})	Pyroelectric coefficient at room temperature 33 ^{o}C (10^{-4}C.m^{-2}K^{-1})
M0	29,21 (403 ^{o}C)	1,32
C1	10,95 (308 ^{o}C)	2,24
C2	26,18 (286 ^{o}C)	2,81
C3	32,20 (378 ^{o}C)	2,51
C4	40,50 (312 ^{o}C)	3,05
C5	41,20 (418 ^{o}C)	0,91
C6	38,40 (375 ^{o}C)	1,13

A3. Evaluation of pyroelectric properties of PZT-Cr ceramics through pyroelectric standards

In this section, we evaluate the quality of the samples through the standards M2 (or FM), M3 (or FMD) [8]. Figure 2 is the DSC diagram of the PZT-Cr samples. Through the DSC diagram, we determined c_p and c_v of the samples using the formula $c_v = \rho.c_p$ [8], the calculated values are shown in Table 3, these values are equivalent to many previously published works [8, 9].

We only evaluate the material through calculations according to the M2 and M3 standards. The values are also shown in Table 3.

Table 3. Isochoric specific heat, quality factor FM, FMD of samples M0, C1 - C6

Sample	M0	C1	C2	C3	C4	C5	C6
c_v (10^6J/m^{3}K)	2,70	2,71	2,71	2,71	2,72	2,71	2,70
FM (10^{-13}C.m/J)	1,34	2,46	3,85	3,65	6,48	1,31	1,40
FMD (10^{11}C.m/J)	0,77	1,30	1,90	1,94	4,55	0,74	0,81

B. Effect of Ta_2O_5 soft dopant concentration

B.1. Piezoelectricity

From Table 4, we can see that the electromechanical coefficients k_p, k_t, k_{31} are all quite low and the piezoelectric effect is relatively weak in the Zr-rich region of PZT.

Table 4. Some constants and piezoelectric coefficients of samples M0, T1 - T4

Sample	k_p	k_t	k_{31}	$d_{31}(10^{-12})$ C/N	$g_{31}(10^{-4})$ Vm/N	N_t (Hz.m)
M0	0,19	0,19	0,02	5,13	6,28	2674
T1	0,20	0,34	0,12	21,06	6,73	2740
T2	0,22	0,32	0,13	20,46	7,54	2687
T3	0,21	0,36	0,13	21,32	6,96	2699
T4	0,18	0,31	0,11	19,24	6,89	2766

B.2. Pyroelectric coefficient

From Table 5 we can see that the pyroelectric properties of the ceramic components strongly depend on the concentration of Ta_2O_5 dopant ions. γ_{max} = (7.15-29.21×10^{-3} C.m^{-2}.K^{-1}, γ_0 = (1.32-5.17) ×10^{-4} C.m^{-2}K^{-1} and reach a maximum at the concentration of x = 1 %mol Ta_2O_5 (T2). At this concentration, the ceramic has the values γ_{max} = 14.87×10^{-3} C.m^{-3}.K^{-1} và γ_0 = 5.17×10^{-4} C.m^{-2}.K^{-1}.

The samples generally have lower peaks than M0, but on the contrary, at room temperature, the pyroelectric coefficient is very high, higher than that of the Cr_2O_3 hard-doped ceramic system. In

application, pyroelectric sensors and infrared receivers often operate near room temperature [10].

Table 5. Maximum pyroelectric coefficient, pyroelectric coefficient at room temperature of ceramic samples

Sample	Maximum pyroelectric coefficient (10^{-3} C.m^{-2}K^{-1})	Pyroelectric coefficient at room temperature 33 ^{o}C (10^{-4} C.m^{-2}K^{-1})
M0	29,21 (403 ^{o}C)	1,32
T1	10,46 (248 ^{o}C)	5,09
T2	14,87 (234 ^{o}C)	5,17
T3	8,01 (247 ^{o}C)	4,57
T4	7,15 (194 ^{o}C)	2,62

B.3. Evaluation of pyroelectric properties of PZT-Ta ceramic system through pyroelectric standards

In this section, we evaluate the sample quality through the standards M2 (FM), M3 (FMD) [8]. Fig. 4 is the DSC diagram of PZT-Ta samples.

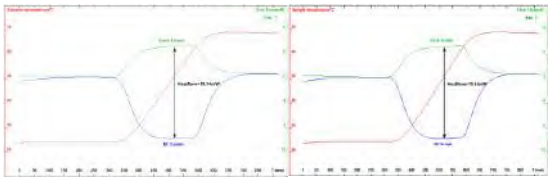


Figure 2. DSC diagram of PZT-Cr and PZT-Ta sample system

Their values are presented in Table 6, which is relatively consistent with many previously published works [8, 9].

Table 6. Isostatic specific heat, quality factor FM, FMD of samples M0, T1-T4

Sample	M0	T1	T2	T3	T4
c_v (10^6 J/m^{3}K)	2,70	2,64	2,66	2,65	2,57
FM (10^{-13} C.m/J)	1,34	5,42	6,34	4,96	2,76
FMD (10^{-11} C.m/J)	0,77	6,71	7,70	6,20	3,33

C. Evaluation of pyroelectric properties of PZT-Cr-Ta ceramic system

C.1. Pyroelectric coefficient of PZT-Cr-Ta ceramic

With the above experimental results, we proceeded to fabricate materials with the formula: PZT(8.25/1.75)-1.25 %Cr_2O_3 1 %Ta_2O_5. The pyroelectric current of PZT-Cr-Ta ceramic was also measured by direct measurement method [7] with Keithley 485 Autopicoampemeter.Calculated and compared the pyroelectric coefficient with PZT-Cr and PZT-Ta samples. See Fig. 5 and Table 7.

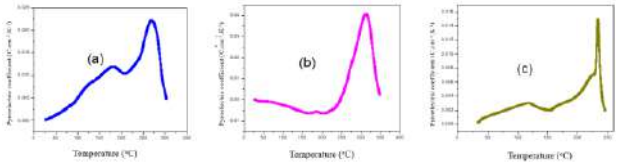


Figure 3. Temp dependence of pyro coefficient of PZT-Cr-Ta (a), PZT-Cr samp (b), PZT-Cr-Ta (c)

From Fig. 3 we can clearly see that the pyroelectric properties of ceramic components strongly depend on the concentrations of different types of impurities. Depending on the application purpose, we can use the PZT sample system doped with Cr_2O_3 or Ta_2O_5. However, the PZT-Cr-Ta sample simultaneously exhibits a type of sample that combines the properties of both the above sample systems.

Table 7. Comparison of pyroelectric coefficients of PZT-Cr-Ta, PZT-Cr, PZT-Ta samples

Sample	Maximum pyroelectric coefficient (10^{-3} C.m^{-2}K^{-1})	Pyroelectric coefficient at room temperature 33 ^{o}C (10^{-4} C.m^{-2}K^{-1})
PZT-Cr-Ta	29,74 (271 ^{o}C)	7,29
PZT-Cr	40,50 (312 ^{o}C)	3,05
PZT-Ta	14,87 (234 ^{o}C)	5,17

Observing the diagram in Figure 5 and Table 7, although the peak pyroelectric coefficient of PZT-Cr-Ta sample is lower than that of PZT-Cr sample, in contrast to the two above samples, the pyroelectric coefficient at room temperature is higher, because the graph of PZT-Cr-Ta has a much higher slope. Therefore, it can be said that we have successfully manufactured pyroelectric ceramics suitable for applications near room temperature.

C.2. Evaluation of pyroelectric properties of PZT-Cr-Ta ceramics through pyroelectric standards

Similarly, we also evaluated the sample quality through M2 (FM), M3 (FMD) standards.

Table 8. Comparison of isothermal specific heat, quality factor FM, FMD of PZT-Cr-Ta, PZT-Cr, PZT-Ta samples

Sample	PZT-Cr-Ta	PZT-Cr	PZT-Ta
c_v(10^6J/m^{3}K)	2,72	2,72	2,66
FM(10^{-13}C.m/J)	16,04	6,48	6,34
FMD(10^{-11}C.m/J)	16,54	4,55	7,70

From Table 8, we can see the PZT-Cr-Ta sample has very good quality factors FM= 16,04× 10^{-13} C.m/J và FMD = 16,54×10^{-11} C.m/J. This is

due to the superior pyroelectric coefficients (γ_0 = 7.29×10^{-4} C.m^{-2}.K^{-1}) compared to the two separate Cr_2O_3 and Ta_2O_5 doped samples.

CONCLUSION

Through the survey results of the influence of hard impurities Cr_2O_3 on the PZT (8,25/1.75) sample system, we obtained the following results: the piezoelectric properties decrease, the strong pyroelectric properties both change according to the concentration of hard impurities and generally reach the maximum at x = 1.25 % mol Cr_2O_3 (C4). This ceramic sample has the parameters: γ_{max} = 40.50×10^{-3} C.m^{-2}.K^{-1}, at room temperature (33 ^oC) γ_0 = 3.05×10^{-4} C.m^{-2} .K^{-1}. Because the pyro. coef peaks all appear in the vicinity of the temperature, where the ceramic structure is most unstable and here the coexistence of phases: rhombic phase, tetragonal phase, monoclinic phase (below TC) and tetragonal, rhombic phase (above TC) is quite suitable for the project [11]. Since the T_C temperature varies with the Cr_2O_5 concentration, the maximum pyroelectric coefficient also varies with the Cr_2O_5 concentration.

When soft doping Ta_2O_5 onto the PZT (8.25/1.75) sample system, we also obtained the following results: the piezoelectric properties decreased, the strong pyroelectric properties both changed with the concentration of hard doping, reaching the maximum at x = 1 %mol Ta_2O_5 (T2). At this concentration, the ceramic has a value of γ_{max} = 14.87×10^{-3} C.m^{-2}.K^{-1} and at room temperature and γ_0 = 5.17×10^{-4} C.m^{-2}.K^{-1} The pyroelectric effect is also very strong when soft doping Ta^{5+} ions are added to the studied ceramic system, which can be explained as follows: When soft doping Ta^{5+} ions are added to the perovskite lattice, they occupy the B position to replace Zr^{4+} or Ti^{4+} ions. Because the doping ions have a higher valence than +4, an additional positive charge is added to the lattice and the Pb vacancy is created to neutralize electrically. This effect is due to the appropriate rearrangement of domains and this creates the ability to anomaly change the spontaneous polarization more strongly when changing the temperature in Zr-rich ceramic components. As a result, when the soft dopant ion phase Ta^{5+} is added, the pyroelectric effect is much stronger and more so than when the hard dopant ion phase Cr^{3+} is added.

From the above results, we simultaneously mixed two optimal concentrations of hard Cr_2O_3 and soft Ta_2O_5 impurities into PZT (8.25/1.75) with the hope of having the two types of impurities compensate each other. And as expected, we have created a pyroelectric ceramic with much higher quality: not only has a stronger pyroelectric effect (especially the pyroelectric coefficient at room temperature). At the optimal dopant concentration, we have the value of γ_{max} = 29.74×10^{-3} C.m^{-3}.K^{-1} and at room temperature γ_0 = 7.29×10^{-4} C.m^{-2}.K^{-1}.

References

1. Phan Văn Tường, Các phương pháp tổng hợp vật liệu gốm, Nhà xuất bản Đại học Quốc gia Hà Nội, (2007).
2. Nguyen Duy Anh Tuan, Vo Duy Dan, International Workshop on Advanced Materials and Nanotechnology (IWAMN 2009), 24-25 November, Hanoi, Vietnam, (2009).
3. Truong Van Chuong, Huynh Duy Nhan, Le Quang Tien Dung and Nguyen Duy Anh Tuan, Journal of Physics: Conference Series 187, 012045 (2009).
5. N. Cereceda, B. Noheda, J.A. Gonzalo, Journal of the European Ceramic Society 19, p. 1201-1206, (1999).
6. Vo Duy Dan, Le Tran Uyen Tu, Nguyen Thi Thanh Binh (2008), Proceed. of APCTP - ASEAN Workshop on Advanced Materials Science and Nanotechnology (4th iWONN), September 15-20, 2008, Nha Trang, Vietnam, p. 442-445 (2008).
7. Byer R. L. and Roundy C. B., IEEE Trans. Sonics & Ultrasonics 19, 333-338 (1972).
8. Kobune Masafumi, Mineshige Atsushi, Fujii Satoshi and Maeda Yasumori, Jpn. J. Appl. Phys. 36, 5976 (1997).
9. Kobune Masafumi, Fujii Satoshi, Takayama Ryoichi and Tomozawa Atsushi, Jpn. J. Appl. Phys. 35, 4980 (1996).
10. Yan Zhang, Mengying Xie, James Roscow, Yinxiang Bao, Kechao Zhou, Dou Zhang and Chris R. Bowen, J. Mater. Chem. A, 5, 6569-6580 (2017).
11. Sun Da Zhi, Lin Shen Wei, Journal of the Korean Physical Society 32, S205-S20 (1998).

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VÀ KHẢO SÁT TÍNH CHẤT PHẢN SẮT ĐIỆN CỦA VẬT LIỆU PEROVSKITE LAI VÔ CƠ - HỮU CƠ $(PEA)_2TMPACu_2Cl_7$

Nguyễn Hoàng Hưng, Nguyễn Huy Tiệp*

[1]Khoa Vật lý kỹ thuật và Công nghệ nano, Trường Đại học Công nghệ, Đại học Quốc gia Hà Nội,
Số 144 Xuân Thủy, Cầu Giấy, Hà Nội

*Email: tiepnh@vnu.edu.vn

Tóm tắt:

Vật liệu perovskite lai vô cơ - hữu cơ đang nhận được sự quan tâm nghiên cứu nhờ cấu trúc tinh thể linh hoạt và các đặc tính điện - quang vượt trội. Trong nghiên cứu này, vật liệu perovskite hai chiều (2D) với công thức $(PEA)_2TPMACu_2Cl_7$ được tổng hợp thành công bằng phương pháp bay hơi siêu bão hòa ở nhiệt độ phòng. Kết quả phân tích nhiễu xạ tia X (XRD) cho thấy vật liệu có chất lượng tinh thể cao, với sự định hướng lớp đặc trưng của cấu trúc perovskite 2D. Phép đo P-E tại nhiệt độ phòng dưới điện trường 2,5 kV/cm khẳng định tính phản sắt điện điển hình, với phân cực cực đại khoảng 0,062 µC/cm² và hiệu suất lưu trữ năng lượng đạt 75,3 %. Những kết quả này không chỉ minh chứng tiềm năng ứng dụng trong thiết bị lưu trữ năng lượng mà còn góp phần làm rõ mối quan hệ giữa cấu trúc lớp, thành phần hóa học và tính chất điện của hệ perovskite 2D.

Từ khóa: Perovskite lai vô cơ - hữu cơ, $(PEA)_2TPMACu_2Cl_7$, phản sắt điện, vật liệu 2D, lưu trữ năng lượng.

GIỚI THIỆU

Trong những năm gần đây, vật liệu perovskite lai vô cơ - hữu cơ hai chiều (2D-HOIP) đã nhận được sự quan tâm lớn từ các nhà khoa học, nhờ vào các thành phần vô cơ và hữu cơ đã mở ra nhiều ứng dụng như lưu trữ dữ liệu, pin mặt trời, cảm biến quang, laser và gần đây là những ứng dụng liên quan đến lưu trữ năng lượng [1]. Vật liệu 2D-HOIP có nhiều ưu điểm như khả năng kết hợp các cation hữu cơ có kích thước lớn, tính kỵ nước và ít bay hơi [2]. Hơn nữa, nhờ vào khả năng tích hợp một lượng lớn cation hữu cơ cùng với việc có thể sử dụng nhiều kim loại và halogen khác nhau, vì thế sự kết hợp này khiến cho vật liệu có nhiều tính chất thú vị [3].

Trước đây, phần lớn các nghiên cứu được thực hiện nhằm cải thiện các đặc tính điện môi, quang học và điện tử của các vật liệu này [4]. Gần đây, một số nhóm đã nghiên cứu tính chất sắt điện của 2D-HOIP, tuy nhiên việc nghiên cứu và ứng dụng tính chất phản sắt điện (AFE) của các vật liệu 2D-HOIP vẫn còn hạn chế. Điều này có thể giải thích do hầu hết tính chất phản sắt điện chỉ hoạt động ở nhiệt độ cao, đây chính là hạn chế của vật liệu này trong các ứng dụng thực tiễn. Điển hình như perovskite $(BA)_2(EA)_2Pb_3I_{10}$ thể hiện tính phản sắt điện ở ~363 K với độ phân cực điện bão hòa P_s = 5,6 µC/cm^2 và hiệu suất lưu trữ năng lượng khoảng 65-83 % [5]. Đáng chú ý, vật liệu 2D-HOIP $(i\text{-}BA)_2(FA)Pb_2Br_7$ đã thể hiện tính AFE ở nhiệt độ phòng ~303 K với độ phân cực điện bão hòa khoảng P_s = 3,7 µC/cm^2 và có hiệu suất tích trữ năng lượng lên tới 91 % ở mức ngưỡng điện trường thấp (E_c ~ 41 kV/cm) [6].

Gần đây, nhiều phương pháp đã được phát triển để tổng hợp tinh thể 2D-HOIP, bao gồm bay hơi dung môi chậm, khuếch tán dung môi phụ, làm lạnh có kiểm soát, cũng như các kỹ thuật pha hơi (CVD, PVT) [7]. Ngoài ra, các phương pháp bóc tách cơ học và tách lớp trong dung dịch cũng được áp dụng để thu được các mảnh tinh thể đơn lớp hoặc vài lớp. Chúng tôi lựa chọn phương pháp bay hơi siêu bão hòa để tổng hợp vật liệu 2D-HOIP nhờ quy trình đơn giản, khả năng tạo ra tinh thể chất lượng cao và đặc biệt phù hợp với điều kiện thí nghiệm hiện có [8]. Trong báo cáo này, chúng tôi tiến hành khảo sát toàn diện tính chất phản sắt điện của vật liệu 2D-HOIP $(PEA)_2TPMACu_2Cl_7$ được tổng hợp ở nhiệt độ phòng bằng phương pháp trên. Cấu trúc tinh thể và đặc tính AFE của vật liệu được nghiên cứu có hệ thống thông qua nhiễu xạ tia X (XRD), quang phổ hấp thụ UV-Vis và đường cong điện trễ P-E. Kết quả cho thấy triển vọng ứng dụng perovskite 2D trong các thiết bị lưu trữ năng lượng.

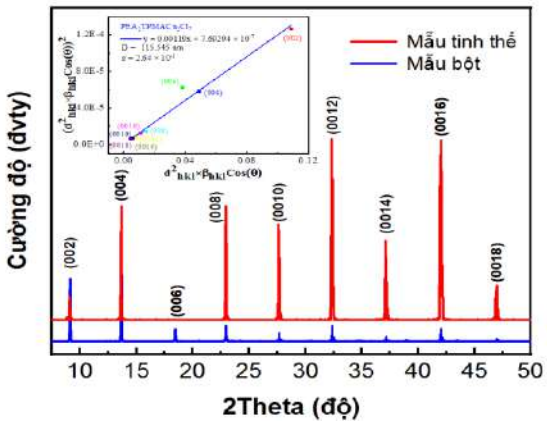
THỰC NGHIỆM

Các hóa chất được sử dụng bao gồm copper(II) chloride dihydrate ($CuCl_2{\cdot}2H_2O$, ≥ 98 %), 2-Phenylethylamine hydrochloride (PEA·Cl, $C_6H_5CH_2CH_2NH_2{\cdot}HCl$, ≥ 98 %), trimethyl-phenylammonium chloride (TPMA·Cl,

$(CH_3)_3N{\cdot}C_6H_5Cl$, ≥ 98 %) và nước cất. Tất cả hóa chất được mua từ Sigma Aldrich và được sử dụng trực tiếp mà không qua tinh chế thêm.

Tinh thể $(PEA)_2TPMACu_2Cl_7$ được tổng hợp với tỉ lệ mol PEA·Cl:TPMA·Cl:$CuCl_2{\cdot}2H_2O$ = 2:1:2. Các hóa chất được hòa tan trong 13 mL nước cất, khuấy ở 55 °C với 400 vòng/phút trong 2 h, sau đó lọc qua màng PTFE 0,45 µm. Dung dịch thu được được để bay hơi tự nhiên ở nhiệt độ phòng, hình thành các tinh thể màu vàng cam.

Phổ nhiễu xạ tia X (XRD) được thu thập bằng máy Bruker-AXS D8 Advance với bức xạ Cu-Kα (λ = 1.5406 Å) trên mẫu tinh thể đã tổng hợp và mẫu bột nghiền từ tinh thể để phân tích cấu trúc. Phổ hấp thụ UV-Vis NIR được đo bằng máy Shimadzu UV3600 nhằm khảo sát tính chất quang học. Các đường cong phân cực-điện trường (P-E) được ghi bằng hệ đo Precision Premier II (Radiant Technologies) để xác định đặc tính phản sắt điện. Tất cả các phép đo được tiến hành ở nhiệt độ phòng.



Hình 1: Giản đồ nhiễu xạ tia X và biểu đồ biến dạng kích thước SSP của $(PEA)_2TPMACu_2Cl_7$

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Phân tích XRD được thực hiện nhằm khảo sát cấu trúc tinh thể của $(PEA)_2TPMACu_2Cl_7$. Hình 1 thể hiện giản đồ XRD trong khoảng góc 2θ từ 5°-50°. Các đỉnh nhiễu xạ quan sát được phù hợp với cấu trúc perovskite lai 2D, cho thấy vật liệu có cấu trúc phân lớp theo hướng (00n) với n = 2, 4, 6,…

Giản đồ XRD của mẫu tinh thể (đường màu đỏ) cho thấy sự xuất hiện rõ nét của các đỉnh (00n) tại các vị trí 2θ = 9,124°, 13,715°, 18,438°, 22,974°, 27,657°, 32,385°, 37,178°, 42,034° và 46,978°, tương ứng với các hướng (002), (004), (006), (008), (0010), (0012), (0014), (0016) và (0018). Sự lặp lại tuần hoàn của các đỉnh nhiễu xạ phản ánh khoảng cách d giữa các lớp gần như không thay đổi, đặc trưng cho cấu trúc perovskite 2D. Ngoài ra, sự vắng mặt của các đỉnh phụ kết hợp với đặc tính đỉnh nhiễu xạ hẹp, sắc nét là minh chứng cho chất lượng tinh thể cao và tính đồng nhất cấu trúc.

Trong khi đó, giản đồ XRD của mẫu bột (đường màu xanh) cho thấy ngoài các đỉnh (00n) vẫn duy trì, còn xuất hiện thêm một số đỉnh nhiễu xạ nhỏ khác. Điều này phản ánh sự xuất hiện các mặt nhiễu xạ thứ cấp do tác động cơ học của quá trình nghiền. Tuy nhiên, định hướng ưu tiên (00n) vẫn chiếm ưu thế, cho thấy bản chất cấu trúc lớp của vật liệu được bảo toàn [9]. Khoảng cách giữa các mặt phẳng tinh thể (d) được ước tính bằng công thức (1) sử dụng Định luật Bragg:

$$n\lambda = 2d.sin\theta \qquad (1)$$

trong đó n: bậc phản xạ (cụ thể, n = 1), λ: bước sóng của tia X (cụ thể, λ = 1,5406 Å), θ: góc Bragg là một nửa của góc 2θ từ phổ XRD, d: khoảng cách giữa các mặt phẳng nguyên tử. Từ các góc θ các giá trị của d được tính từ công thức (1) có giá trị trung bình là 4.144 Å.

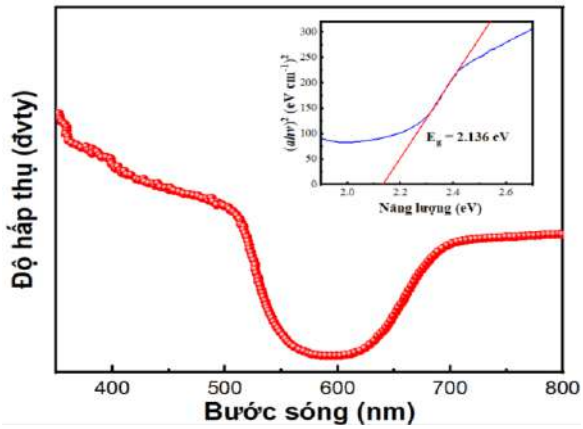
Kích thước tinh thể của $(PEA)_2TPMACu_2Cl_7$ được tính toán dựa trên phương trình Debye-Scherrer như công thức (2) [10]:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta\cos\theta} \qquad (2)$$

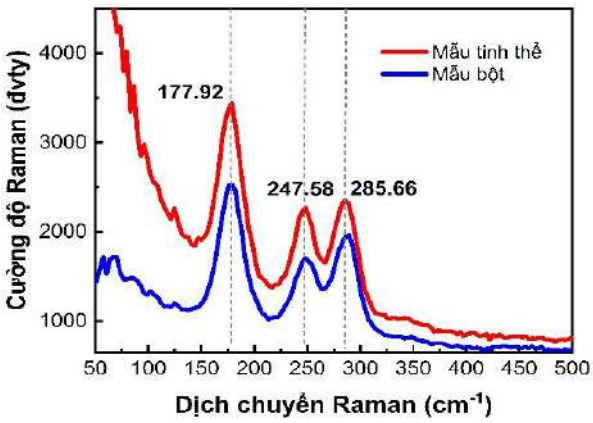
trong đó: D là kích thước tinh thể, k là hằng số Scherer (cụ thể, k = 1), β là bán rộng phổ cực đại (FWHM) của đỉnh nhiễu xạ. Kết quả tính toán từ công thức (2) cho thấy kích thước hạt trung bình đạt khoảng 113 nm. Tuy nhiên, để tăng độ chính xác, phương pháp phân tích biểu đồ biến dạng kích thước (SSP) cũng được áp dụng (Hình 1) [11, 12]. Kết quả cho thấy kích thước tinh thể đạt khoảng 115,5 nm, đồng thời độ biến dạng vi mô được xác định là $\varepsilon = 2{,}64 \times 10^{-3}$. Như vậy, giá trị thu được từ SSP nhất quán với kết quả tính toán theo Debye-Scherrer nhưng phản ánh đầy đủ hơn đặc trưng cấu trúc của mẫu.

Phổ UV-vis được sử dụng để khảo sát đặc tính hấp thụ quang của mẫu, như thể hiện trong Hình 2. Kết quả cho thấy cường độ hấp thụ mạnh nhất nằm trong vùng tử ngoại tại 330-340 nm và giảm dần

khi bước sóng tăng. Trong vùng khả kiến (380-760 nm), độ hấp thụ suy giảm dần nhưng mở rộng đáng kể tại khoảng 560-620 nm, tương ứng với ánh sáng vàng cam, qua đó giải thích màu sắc đặc trưng của tinh thể. Ngoài ra, mẫu cũng thể hiện sự hấp thụ rõ rệt với bước sóng trên 650 nm, được quy cho các chuyển tiếp điện tử trong phân lớp d của ion Cu^{2+} [13]. Dựa trên kết quả phổ hấp thụ UV-Vis cùng với đồ thị Tauc plot của $(\alpha h\nu)^2$ theo $h\nu$ ở Hình 2, độ rộng vùng cấm của vật liệu được xác định. Từ đồ thị, giá trị E_g của mẫu tinh thể $(PEA)_2TPMACu_2Cl_7$ là 2.136 eV. Kết quả này phù hợp với đặc trưng của hệ perovskite 2D có vùng cấm trực tiếp, cho thấy tiềm năng ứng dụng trong các thiết bị quang điện tử.



Hình 2: Phổ hấp thụ UV-vis và biểu đồ Tauc flot của mẫu tinh thể $(PEA)_2TPMACu_2Cl_7$

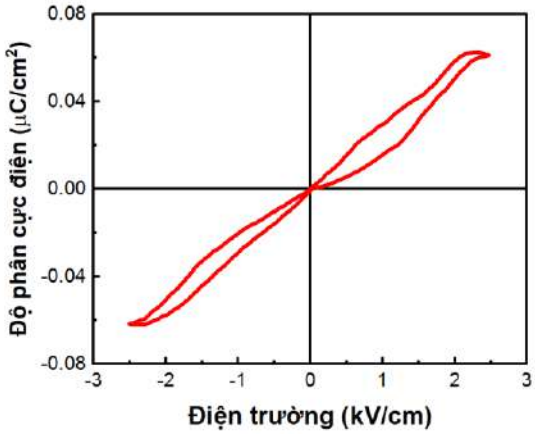


Hình 3: Phổ tán xạ Raman của mẫu $(PEA)_2TPMACu_2Cl_7$ ở tinh thể và dạng bột

Hình 3 biểu diễn phổ tán xạ Raman của mẫu $(PEA)_2TPMACu_2Cl_7$ ở dạng bột (đường màu xanh) và mẫu tinh thể (đường màu đỏ). Phổ tán xạ thể hiện ba dải đặc trưng tại khoảng 177,9 cm^{-1}, 247,6 cm^{-1} và 285,7 cm^{-1}. Các dải này phù hợp với các báo cáo trước đó về họ perovskite lai gốc đồng trên nền chuỗi hữu cơ PEA, được gán lần lượt cho các mode dao động Cu-Cl: $\nu_2(A_1g)$, $\nu_4(B_2g)$ và $\nu_2(A_1g)$ của khối $[CuCl_6]^{4-}$ [14].

So sánh giữa hai dạng mẫu cho thấy phổ Raman của tinh thể có cường độ đỉnh mạnh hơn và nền phổ phẳng hơn so với mẫu bột, phản ánh mức độ kết tinh và trật tự mạng cao hơn; đồng thời hiệu ứng định hướng (00n) có thể làm tăng cường độ các mode Raman liên quan đến chuỗi lớp Cu-Cl. Điều này củng cố vai trò của Raman như một công cụ hiệu quả để đánh giá nhanh chất lượng tinh thể và trật tự cấu trúc.

Đối với mẫu bột, các vị trí đỉnh vẫn gần trùng với mẫu tinh thể (sai lệch chỉ vài cm^{-1}), song cường độ yếu hơn và đỉnh mở rộng hơn. Hiện tượng này có thể do vi biến dạng và khuyết tật phát sinh trong quá trình nghiền cơ học, cũng như sự suy giảm định hướng ưu tiên, một đặc điểm thường gặp khi so sánh bột và đơn tinh thể trong hệ 2D-HOIP [14]. Đáng chú ý, không quan sát thấy các đỉnh ngoại lai có cường độ đáng kể trong vùng 100-500 cm^{-1}, cho thấy pha chính của mẫu là perovskite gốc Cu-Cl có cấu trúc lớp. Kết quả Raman này hoàn toàn nhất quán với giản đồ XRD, qua đó khẳng định tính đơn pha và định hướng (00n) đặc trưng của vật liệu.



Hình 4. Đường cong điện trễ của mẫu $(PEA)_2TPMACu_2Cl_7$ dưới điện trường tối đa 2.5 kV/cm

Cuối cùng, phép đo đường cong điện trễ P-E được thực hiện để đánh giá các tính chất điện của mẫu tinh thể. Hình 4 trình bày đường cong P-E của mẫu $(PEA)_2TPMACu_2Cl_7$ được đo tại nhiệt độ phòng dưới điện trường 2,5 kV/cm. Kết quả cho thấy đường cong điện trễ P-E có dạng đặc trưng của vật liệu phản sắt điện, thể hiện dưới dạng vòng trễ kép

(double hysteresis loop) với hai nhánh uốn cong đối xứng qua gốc tọa độ [6]. Đặc tính phản sắt điện quan sát được có thể bắt nguồn từ cấu trúc đặc thù của $(PEA)_2TPMACu_2Cl_7$, trong đó các lớp perovskite 2D $(PEA)_2CuCl_4$ xen kẽ với các lớp perovskite 3D $TPMACuCl_3$. Sự xen kẽ này dẫn đến sự hình thành các miền lưỡng cực định hướng ngược chiều, làm triệt tiêu phân cực vĩ mô tổng thể [6]. Tuy nhiên, dưới tác dụng của điện trường ngoài, các miền phân cực này có thể bị đảo chiều, sinh ra vòng trễ kép quan sát được. Điều này cho thấy cấu trúc lai 2D/3D đóng vai trò quan trọng trong việc ổn định trạng thái phản sắt điện ở nhiệt độ phòng.

Tại điện trường 1,5 kV/cm, giá trị phân cực cực đại thu được là P_{max} = 0,062 μC/cm², mật độ năng lượng có thể thu hồi $W_{rec} \approx$ 0,067 J/cm³ và mật độ năng lượng tổn hao $W_{loss} \approx$ 0,022 J/cm³. Khi điện trường tăng, P_{max} tăng rõ rệt trong khi P_r luôn xấp xỉ 0, khẳng định rõ bản chất phản sắt điện của vật liệu. Sự xuất hiện của vòng trễ kép cùng với năng lượng tổn hao đáng kể cho thấy vật liệu có hiệu suất lưu trữ năng lượng cao, phù hợp với giá trị η = 75,3 % được tính toán từ dữ liệu thực nghiệm. Đáng chú ý, giá trị hiệu suất này tương đương với vật liệu perovskite $(BA)_2(EA)_2Pb_3I_{10}$ thể hiện tính phản sắt điện (AFE) ở khoảng 363 K, trong khi $(PEA)_2TPMACu_2Cl_7$ đạt được ngay tại nhiệt độ phòng, cho thấy ưu thế nổi bật của hệ vật liệu này [5].

Những kết quả thu được không chỉ củng cố bằng chứng về sự tồn tại của trật tự phản sắt điện trong hệ perovskite 2D $(PEA)_2TPMACu_2Cl_7$, mà còn nhấn mạnh tiềm năng ứng dụng của vật liệu này trong các thiết bị tụ điện lưu trữ năng lượng với mật độ cao và hiệu suất thu hồi lớn.

KẾT LUẬN

Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã chế tạo thành công tinh thể perovskite $(PEA)_2TPMACu_2Cl_7$ bằng phương pháp bay hơi siêu bão hòa ở nhiệt độ phòng. Các kết quả thu được đã chứng minh rõ tính chất phản sắt điện của vật liệu, đồng thời cho thấy hiệu suất lưu trữ năng lượng cao. Nghiên cứu này mở ra một hướng tiếp cận mới trong việc phát triển và ứng dụng các vật liệu perovskite lai hữu cơ - vô cơ 2D cho các thiết bị lưu trữ năng lượng hiệu suất cao.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tiến hành trong khuôn khổ đề tài QG.24.33 "Nghiên cứu chế tạo vật liệu phản sắt điện cấu trúc perovskite lai vô cơ - hữu cơ AMX_3 và A_2MX_4 (A = $C_6H_5C_2H_4NH_3$, $C_6H_5N(CH_3)_3$,…; M = Cu^{2+}, Sn^{2+}, Ni^{2+},… và X = Cl^-, Br^-, I^-) ứng dụng trong tích trữ điện năng.

Tài liệu tham khảo

1. H. Kim et al., Journal of Materials Chemistry C, 7, 18, 5226-5234, (2019).
2. E. Mahal et al., Energy Advances, 3, 8, 1992-2001, (2024).
3. C. Ortiz-Cervantes et al., ChemSusChem, 12, 8, 1560-1575, (2019).
4. J.J. Geuchies et al., Nano Letters, 24, 28, 8642-8649, (2024).
5. S. Han et al., Journal of the American Chemical Society, 141, 32, 12470-12474, (2019).
6. Y. Liu et al., Chemical Science, 13, 45, 13499-13506, (2022).
7. N. Li et al., Iscience, 25, 2, (2022).
8. Y. Zhang et al., Journal of materials chemistry C, 7, 6, 1584-1591, (2019).
9. K. Wang et al., ACS nano, 12, 5, 4919-4929, (2018).
10. D.-M. Smilgies, Journal of Applied Crystallography, 42, 6, 1030-1034, (2009).
11. S.A. Disha et al., Results in Materials, 21, 100496, (2024).
12. M. Rabiei et al., Nanomaterials, 10, 9, 1627, (2020).
13. R. Valiente and F. Rodriguez, ACS Applied Materials & Interfaces, 12, 34, 37807-37810, (2020).
14. K. Zulfa et al., Materials Today: Proceedings, (2024).

NGHIÊN CỨU KHẢ NĂNG DỊCH TẦN HẤP THỤ GHZ CỦA VẬT LIỆU BIẾN HÓA ĐA LỚP

Trần Văn Huỳnh[1*], Lê Thị Hồng Hiệp[2], Vũ Đình Lãm[3], Nguyễn Thanh Tùng[4]

[1]Khoa Khoa học cơ bản và Ngoại ngữ, Trường Đại học Phòng cháy chữa cháy,
Số 243 Khuất Duy Tiến, Thanh Xuân, Hà Nội
[2]Khoa Cơ sở ngành Phòng cháy chữa cháy, Trường Đại học Phòng cháy chữa cháy,
Số 243 Khuất Duy Tiến, Thanh Xuân, Hà Nội
[3]Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam,
Số 18 Hoàng Quốc Việt, Nghĩa Đô, Hà Nội
[4]Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam,
Số 18 Hoàng Quốc Việt, Nghĩa Đô, Hà Nội

Email: tranhuynhsp@gmail.com

Tóm tắt:

Siêu vật liệu metamaterial là vật liệu có cấu trúc nhân tạo với nhiều tính chất thú vị như khúc xạ âm, hấp thụ tuyệt đối sóng điện từ. Đặc biệt có thể tối ưu hóa cấu trúc metamaterial để thu được tính chất mong muốn. Mặc dù vậy, việc sắp xếp các vi cấu trúc một cách cố định dẫn đến tính chất của vật liệu sẽ không có sự linh động trong quá trình hoạt động. Trong nghiên cứu này chúng tôi mô phỏng tối ưu hóa cấu trúc metamaterial đa lớp hấp thụ sóng điện từ GHz, sau đó nghiên cứu điều khiển dịch tần hấp thụ của vật liệu dựa trên sự trượt cơ học giữa các lớp. Mẫu vật liệu metamaterial đa lớp, giữa các lớp có thể trượt trên nhau đã được chế tạo và thực nghiệm đo đạc bằng hệ phân tích mạng véc tơ (vector network analyzer). Kết quả mô phỏng cho thấy có thể điều khiển tần số hấp thụ của metamaterial từ 4,5 GHz đến 6,5 GHz trong khi cường độ hấp thụ đạt trên 98 %. Kết quả thực nghiệm tương tự như phô phỏng cho thấy khi trượt giữa các lớp vật liệu có sự dịch chuyển tần số hấp thụ của metamaterial từ 4,9 GHz đến 6,7 GHz trong khi cường độ hấp thụ duy trì ở mức trên 95 %. Bộ hấp thụ metamaterial thiết kế và chế tạo được có khả năng ứng dụng trong các thiết bị thu sóng 5G.

Từ khóa: Vật liệu biến hóa, hấp thụ GHz, dịch tần, trượt cơ học.

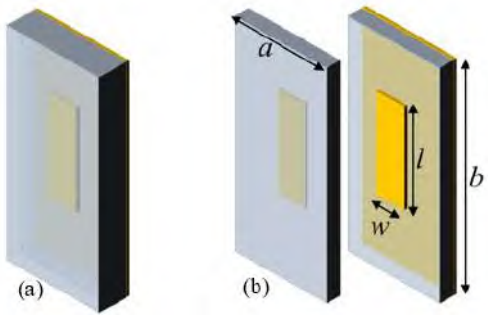
GIỚI THIỆU

Vật liệu biến hóa (Metamaterials - MMs), hay còn gọi là siêu vật liệu, đã và đang thu hút được sự quan tâm nghiên cứu do những đặc tính vượt trội của nó. MMs có cấu trúc nhân tạo và với mỗi cấu trúc cơ sở hoạt động như nguyên tử hoặc phân tử trong vật liệu tự nhiên, được gọi là "giả nguyên tử". Những cấu trúc này vô cùng nhỏ so với những bước sóng điện từ mà chúng tương tác. Có nhiều nghiên cứu đã chỉ ra rằng vật liệu biến hóa sở hữu những đặc tính độc đáo mà trong các vật liệu tự nhiên khó có được,... [1]. Trong số đó, đặc tính hấp thụ hoàn hảo điện từ mang lại nhiều lợi ích chẳng hạn là giảm tiết diện radar cho công nghệ tàng hình [2], nhiệt điện tử [3], bộ tách sóng quang để chụp ảnh và cảm biến [4] hoặc thu năng lượng [5].

Các ứng dụng thực tế yêu cầu có thể điều chỉnh tần số, cường độ hấp thụ. Khả năng điều khiển tùy mục đích yêu cầu có thể đạt được bằng cách xử lý nhiệt đối với một số vật liệu bán dẫn cụ thể [6], hoặc sử dụng tinh thể lỏng có điện trở thay đổi theo điện áp phân cực đặt vào [3], sử dụng graphene [7] và tác dụng lực cơ học [8]. Đối với vật liệu biến hóa hấp thụ sóng điện từ hoạt động trong vùng tần số GHz mà tính hấp thụ được điều khiển bằng tác dụng cơ học có lợi thế chế tạo đơn giản, khả năng phản ứng nhanh theo thời gian thực. Trong nghiên cứu này chúng tôi trình bày một cấu trúc vật liệu biến hóa đa lớp có thể điều khiển tần số hấp thụ của vật liệu dựa trên sự trượt cơ học giữa các lớp vật liệu. Khi hai lớp vật liệu trong cấu trúc của MMs trượt trên nhau thì tần số tại đỉnh hấp thụ thay đổi trong khi cường độ hấp thụ gần như không đổi. Kết quả nghiên cứu này cho phép có thể ứng dụng vật liệu MMs với các bộ hấp thụ sóng điện từ có thể điều khiển trong các lĩnh vực truyền thông và năng lượng. Cấu trúc MMs ban đầu được tối ưu hóa các tham số cấu trúc thông qua mô phỏng. Với các tham số cấu trúc tối ưu thu được MMs được chế tạo bằng phương pháp quang khắc sau đó đặc trưng hấp thụ được xác định thực nghiệm bằng hệ phân tích mạng (vector network analyzer - VNA) R&S ZNB2. Bên cạnh mô phỏng, các đặc tính điện từ của MMs được phân tích thông qua mô hình mạch điện LC tương đương.

MÔ PHỎNG VÀ THỰC NGHIỆM

Cấu trúc MMs đa lớp có thể điều khiển tính chất hấp thụ bằng trượt tịnh tiến giữa các lớp vật liệu được thiết kế bao gồm một lớp MMs có khả năng hấp thụ sóng điện từ với cấu trúc thanh kim loại (MMs1) và một lớp MMs có cộng hưởng điện (MMs2). MMs1 gồm bộ cộng hưởng là thanh kim loại bằng đồng trên nền tấm điện môi FR4 với một mặt được phủ một lớp kim loại đồng liên tục đóng vai trò như một gương phản xạ sóng điện từ. MMs2 gồm bộ cộng hưởng là thanh kim loại đồng trên nền tấm điện môi FR4. MMs đa lớp tích hợp được thiết kế cấu trúc tuần hoàn, với cấu trúc ô cơ sở được trình bày trong Hình 1, MMs1 và MMs2 có cùng kích thước ô cơ sở và cùng kích thước bộ cộng hưởng.



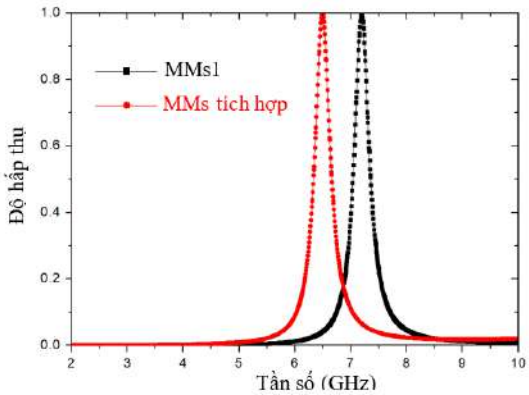
Hình 1. Cấu trúc của ô cơ sở MPA tích hợp. (a) Cấu trúc ô cơ sở; (b) Cấu trúc ô cơ sở được phân lớp

Các tham số hình học về cấu trúc của MMs đa lớp được tối ưu hóa để MMs đa lớp có khả năng hấp thụ hoàn hảo sóng điện từ trong vùng tần số từ 2-10 GHz. Cấu trúc MMs sau khi được tối ưu bằng mô phỏng có kích thước ô cơ sở gồm: chiều rộng a = 14 µm, chiều dài b = 22 µm; kích thước của bộ cộng hưởng gồm: chiều rộng w = 2,5 µm, chiều dài l = 10 µm. Các tấm điện môi FR4 của MMs1 và MMs2 có độ dày 1 mm. Hình 2 trình bày MMs gồm hai lớp MMs1 và MMs2 được chế tạo bằng phương pháp quang khắc.

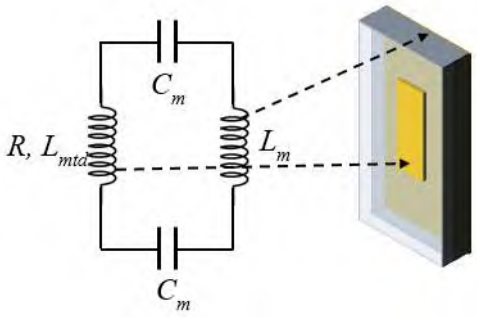
Hình 2. MMs đa lớp hấp thụ sóng điện từ chế tạo được

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Phổ hấp thụ mô phỏng của MMs1 và MMs tích hợp được trình bày trong Hình 3 cho thấy phổ hấp thụ của MMs tích hợp có dạng gần như phổ hấp thụ của MMs1 trong vùng tần số nghiên cứu. Cả hai phổ hấp thụ đều có một đỉnh hấp thụ với hiệu suất hấp thụ cao đạt trên 99 %. Nhưng tần số tại đỉnh hấp thụ của MMs tích hợp đã dịch về vùng tần số thấp hơn so với tần số tại đỉnh hấp thụ của MMs1. Cụ thể, đỉnh hấp thụ của MMs tích hợp tại tần số 6,50 GHz trong khi tần số tại đỉnh hấp thụ của MMs1 là 7,20 GHz. Sự giảm tần số tại đỉnh hấp thụ được giải thích là do mặc dù tấm MMs2 có bộ cộng hưởng thanh kim loại cùng kích thước với bộ cộng hưởng của MMs1 nhưng vì có thêm tấm điện môi FR4 nên độ điện thẩm hiệu dụng của MMs tích hợp lớn hơn độ điện thẩm hiệu dụng của MMs1 dẫn đến tần số cộng hưởng giảm.



Hình 3. Phổ hấp thụ mô phỏng của MMs1 và MMs tích hợp



Hình 4. Mô hình mạch *LC* tương đương cho ô cơ sở của MMs tích hợp

Mô hình mạch điện *LC* tương đương cho ô cở sở của MMs tích hợp được trình bày trong Hình 4. Trong đó hai bộ cộng hưởng của MMs1 và MMs2 tiếp xúc với nhau có tác dụng như một cuộn dây có độ tự cảm L_{mtd}, sự tương tác giữa hai thanh kim loại cộng hưởng làm gia tăng điện trở của cuộn dây. Lớp kim loại liên tục của MMs1 đóng vai trò một cuộn dây có độ tự cảm L_m. Sự tương tác giữa hai bộ cộng hưởng kim loại với lớp kim loại liên tục có tác dụng như các tụ điện trong mạch điện *LC* tương đương. Khi hai bộ cộng hưởng kim loại trong MMs1 và MMs2 chồng khít lên nhau thì giá trị L_{mtd} và C_m được xác định bằng các biểu thức sau:

$$L_{mtd} = \frac{\mu_0 (l t_{hd})}{2w}, \; C_m = \frac{\varepsilon_{hd} \varepsilon_0 c_1 l w}{t_{hd}}$$

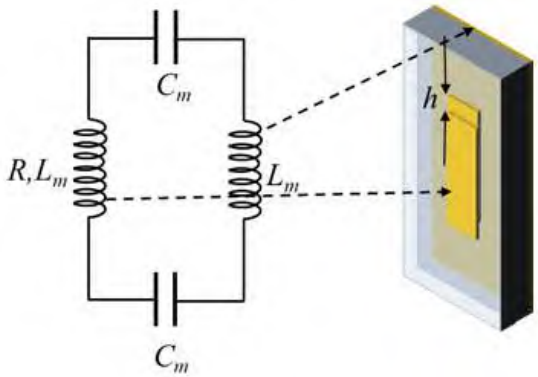
trong đó: ε_0, μ_0 lần lượt là hằng số điện và hằng số từ, ε_{hd} là độ điện thẩm hiệu dụng, t_{hd} là độ dày hiệu dụng; l, w là chiều dài và chiều rộng của bộ cộng hưởng kim loại, c_1 là hệ số hình học do điện tích chỉ phân bố tập trung ở một phần của lớp kim loại liên tục. Độ điện thẩm hiệu dụng ε_{hd} được hình thành bởi sự tương tác giữa hai tấm điện môi, trong khi đó đóng vai trò chính là độ điện thẩm của tấm điện môi trong MMs1. Rõ ràng với MMs1 lớp điện môi có độ dày 1 mm phía trên là không khí với độ điện môi bằng 1, trong khi đó MMs tích hợp tấm vật liệu biến hóa thì phía trên các bộ cộng hưởng đã được thay bằng lớp điện môi FR4 có độ điện thẩm là 4,3. Do đó, lớp điện môi này đã làm thay đổi độ điện thẩm hiệu dụng của MMs tích hợp, cụ thể nó đã làm độ điện thẩm hiệu dụng MMs tích hợp tăng lên so với độ điện thẩm của MMs1. Tần số cộng hưởng được xác định:

$$f_m = \frac{1}{2\pi\sqrt{L_{mtd}C_m}} = \frac{1}{2\pi}\frac{1}{l\sqrt{\varepsilon_0\varepsilon_{hd}\mu_0 c_1/2}} = \frac{c}{\pi l\sqrt{2c_1\varepsilon_{hd}}}$$

Từ biểu thức trên có thể thấy khi độ điện thẩm hiệu dụng ε_{hd} tăng lên thì tần số cộng hưởng giảm đi, kết quả phù hợp với kết quả mô phỏng đã được trình bày trong Hình 3. Khi trượt tấm vật liệu biến hóa dọc theo chiều dài của của bộ cộng hưởng thanh kim loại thì chiều dài của bộ cộng hưởng kim loại tương đương được tăng lên trong khi đó các tham số cấu trúc hình học khác giữ nguyên, khi đó tần số cộng hưởng của MMs tích hợp được xác định:

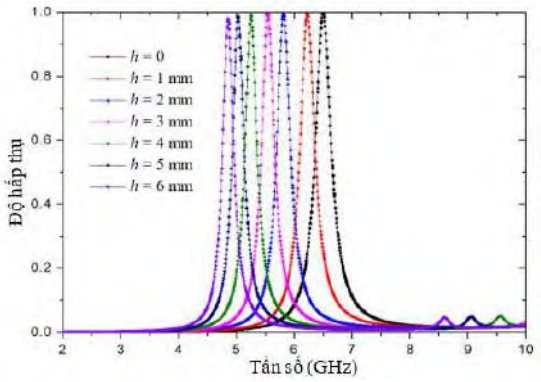
$$f_m = \frac{1}{2\pi\sqrt{L_{mtd}C_m}} = \frac{1}{2\pi}\frac{1}{l_{td}\sqrt{\varepsilon_0\varepsilon_{hd}\mu_0 c_1/2}} = \frac{c}{\pi l_{td}\sqrt{2c_1\varepsilon_{hd}}}$$

Từ biểu thức trên có thể thấy chiều dài l_{td} và tần số cộng hưởng là tỉ lệ nghịch. Cấu trúc MMs tích hợp khi tấm vật liệu biến hóa với bộ cộng hưởng thanh kim loại trượt tịnh tiến dọc theo chiều dài của bộ cộng hưởng thanh kim loại một đoạn h được trình bày trong Hình 5 cùng với mô hình mạch điện tương đương của nó.

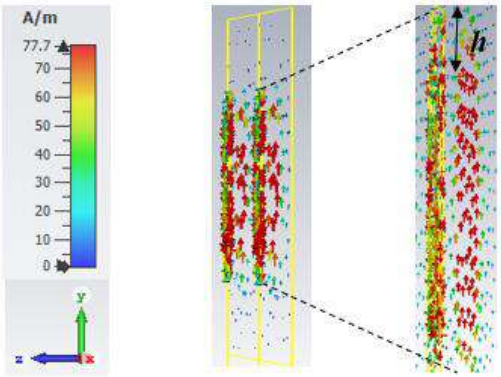


Hình 5. Cấu trúc MPA tích hợp và mô hình mạch *LC* của nó khi lớp vật liệu biến hóa trượt tịnh tiến dọc theo chiều dài của bộ cộng hưởng kim loại một đoạn *h*

Có thể thấy khi h tăng lên thì chiều dài tương đương l_{td} của bộ cộng hưởng tương đương tăng lên dẫn đến giảm tần số cộng hưởng. Kết quả mô phỏng phổ hấp thụ MMs tích hợp khi MMs2 trượt tịnh tiến dọc theo chiều dài của bộ cộng hưởng kim loại các đoạn h khác nhau được trình bày trong Hình 6. Có thể thấy khi độ trượt h của MMs2 tăng dần từ 0-6,0 mm thì trong các phổ hấp thụ của các MMs tích hợp đều tồn tại một đỉnh hấp thụ với hiệu suất hấp thụ cao trên 98 %. Tuy nhiên khi độ trượt h tăng dần thì hiệu suất hấp thụ tại đỉnh hấp thụ giảm từ 99,8 % xuống còn 98,0 %, đồng thời tần số tại đỉnh hấp thụ giảm dần từ 6,5 GHz xuống 4,5 GHz. Bên cạnh đó, tần số tại đỉnh hấp thụ của các MMs giảm tương đối đều khi độ trượt h tăng.



Hình 6. Độ hấp thụ mô phỏng của các MMs tích hợp khi MMs2 trượt tịnh tiến trên MMs1 dọc theo chiều dài của bộ cộng hưởng kim loại với các độ trượt *h* khác nhau

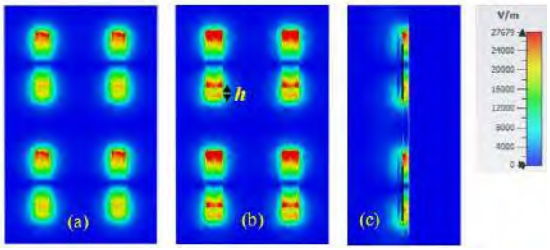


Hình 7. Phân bố dòng điện bề mặt trên bộ cộng hưởng kim loại và lớp kim loại liên tục của MMs tích hợp khi độ trượt *h* = 2 mm

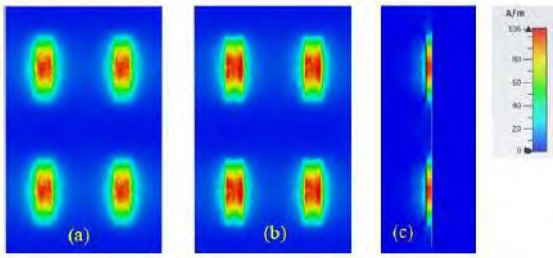
Phân tích phân bố dòng điện bề mặt trên bộ cộng hưởng kim loại và tấm kim loại nền tại tần số cộng hưởng cho thấy dòng điện trên cả hai thanh kim loại bộ cộng hưởng của MMs1 và của MMs2, đồng thời dòng điện phân bố trên các bộ cộng hưởng kim loại và tấm kim loại nền là hai dòng điện đối song. Điều này cho thấy bản chất cộng hưởng của MMs tích hợp là cộng hưởng từ.

Sự phân bố của điện trường và từ trường giữa các bộ cộng hưởng kim loại và tấm kim loại nền được trình bày ở Hình 8 và Hình 9 cho thấy điện trường tập trung ở phần đầu ngoài của bộ cộng hưởng gồm hai thanh kim

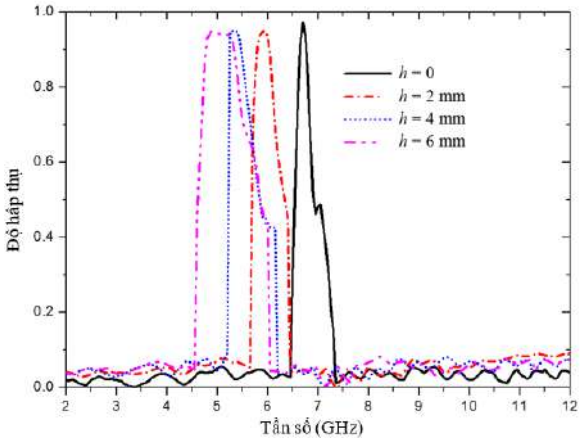
loại đặt so le nhau một đoạn *h*. Trong khi từ trường tập trung ở không gian giữa bộ cộng hưởng hai thanh kim loại với tấm kim loại nền. Đồng thời điện trường và từ trường đều tập trung mạnh ở gần bề mặt của bộ cộng hưởng hai thanh kim loại. Từ Hình 8c và Hình 9c có thể thấy, mặc dù điện trường và từ trường phân bố tập trung ở lớp điện môi giữa bộ cộng hưởng hai thanh kim loại với tấm kim loại nền, tuy nhiên bên ngoài, cụ thể là trong phần điện môi của lớp vật liệu biến hóa phía trên, còn tồn tại một phần nhỏ của điện trường và từ trường phân bố tại đó. Đây chính là nguyên nhân dẫn đến tần số cộng hưởng của MMs tích hợp dịch chuyển so với MMs1.



Hình 8. Phân bố điện trường trong cấu trúc MMs tích hợp (a) tại mặt phẳng z = 0; (b) tại mặt phẳng z = 0,4 mm; (c) tại mặt phẳng x = 0



Hình 9. Phân bố từ trường trong cấu trúc MMs tích hợp (a) tại mặt phẳng z = 0; (b) tại mặt phẳng z = 0,4 mm; (c) tại mặt phẳng x = 0



Hình 10. Phổ hấp thụ thực nghiệm của MMs tích hợp với các độ trượt *h* khác nhau

Phổ hấp thụ của MMs tích hợp khi trượt MMs2 trên MMs1 với các độ trượt khác nhau được xác định bằng hệ thống phân tích mạng R&S ZNB2. Các phổ hấp thụ được trình bày trong Hình 10. Từ kết quả thực nghiệm ta thấy khi *h* = 0 hay MMs2 trùng khít với MMs1 thì phổ hấp thụ có một đỉnh hấp thụ xuất hiện tại tần số 6,7 GHz với độ hấp thụ đạt 97,5 %. Khi độ trượt *h* tăng dần thì tần số tại đỉnh hấp thụ giảm dần trong khi cường độ hấp thụ tại đỉnh hấp thụ gần như không đổi đều đạt trên 95 %. Cụ thể khi *h* = 2 mm thu được đỉnh hấp thụ tại 5,92 GHz với hiệu suất hấp thụ 95,0 %; khi *h* = 4 mm thu được đỉnh hấp thụ tại 5,30 GHz với hiệu suất hấp thụ 95,3 %; khi h = 6 mm thu được đỉnh hấp thụ tại 4,88 GHz với hiệu suất hấp thụ 95,0 %. So sánh với kết quả mô phỏng thu được ở Hình 6 có thể thấy, kết quả từ mô phỏng và thực nghiệm là phù hợp.

KẾT LUẬN

Thông qua mô phỏng các tham số cấu trúc hình học của MMs tích hợp được tối ưu hóa sau đó MMs tích hợp đã được chế tạo thực nghiệm. Đặc tính hấp thụ sóng điện từ của MMs tích hợp khi MMs2 trượt trên MMs1 được phân tích cả bằng mô phỏng và thực nghiệm. Kết quả cho thấy khi MMs2 trượt trên MMs1 thì tần số tại đỉnh hấp thụ của MMs tích hợp đã dịch chuyển trong khi hiệu suất hấp thụ tại đỉnh hấp thụ gần như không đổi. Khi độ trượt giữa MMs2 và MMs1 tăng dần từ 0-6 mm thì tần số tại đỉnh hấp thụ giảm dần từ 6,70 GHz đến 4,88 GHz. Kết quả cho thấy có thể điều khiển được tần số tại đỉnh hấp thụ thông qua trượt cơ học giữa hai lớp của MMs tích hợp.

Tài liệu tham khảo

1. D.R. Smith, J.B. Pendry, and M.C.K. Wiltshire. *Science* 305 (5685) (2004).
2. Dewangan, Laxmikant, Megh Sainadh Patinavalasa, Juin Acharjee, Yogesh Solunke, Saptarshi Ghosh, and Nipun Kumar Mishra. *AEU - International Journal of Electronics and Communications* 170 (2023).
3. Abu Aisheh, Majd, Mohammad Abutoama, Marwan J. Abuleil, and Ibrahim Abdulhalim. *Nanophotonics* 12 (6) (2023).
4. Dong, Bing, Bo Wei, Dongshan Wei, Zhilin Ke, and Dongxiong Ling. *Sensors* 24 (11) (2024).
5. Góra, Paulina, and Przemysław Łopato. *Applied Sciences* 13 (13) (2023).
6. Fan, Chunzhen, Chen-Long Wu, Yuanyuan Wang, Bin Wang, and Jun Wang. *Physics Reports* 1077, 1-111 (2024).
7. T.V. Huynh, V.D. Lam, B.X. Khuyen, B.S. Tung, N.T. Tung. *Journal of Electronic Materials* 52 (2023).
8. Jiao, Pengcheng, Jochen Mueller, Jordan R. Raney, Xiaoyu Zheng, and Amir H. Alavi. *Nature Communications* 14 (1) (2023).

ẢNH HƯỞNG CỦA NHIỆT ĐỘ THIÊU KẾT XUNG ĐIỆN PLASMA LÊN CẤU TRÚC VÀ TÍNH CHẤT CỦA VẬT LIỆU NHIỆT ĐIỆN $Cu_{1,94}Al_{0,02}Se$

Phạm Thị Thanh[1,*], Nguyễn Huy Ngọc[1], Kiều Xuân Hậu[1], Nguyễn Hải Yến[1], Lương Văn Đương[1], Đinh Chí Linh[1], Phạm Quang Hưng[1], Nguyễn Văn Toàn[1], Lưu Tiến Hưng[2], Nguyễn Huy Dân[1]

[1]Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam
Số 18 Hoàng Quốc Việt, Nghĩa Đô, Hà Nội
[2]Trường Đại học Sư phạm, Đại học Vinh, Số 182 Lê Duẩn, Thành phố Vinh, Nghệ An

*Email: thanhpt@ims.vast.ac.vn

Tóm tắt:

Trong nghiên cứu này, vật liệu nhiệt điện loại p $Cu_{1,94}Al_{0,02}Se$ được chế tạo bằng phương pháp hợp kim cơ học và thiêu kết xung điện plasma (SPS) kết hợp với ủ nhiệt. Ảnh hưởng của nhiệt độ SPS trong khoảng từ 400-700 ^oC lên cấu trúc, tính chất nhiệt điện và cơ tính của hợp kim đã được khảo sát. Kết quả phân tích nhiễu xạ tia X cho thấy sự tồn tại pha α-Cu_2Se với cấu trúc trực thoi và pha β-Cu_2Se với cấu trúc lập phương sau quá trình thiêu kết. Tỷ phần các pha thay đổi rõ rệt khi nhiệt độ SPS tăng. Quá trình ủ nhiệt giúp ổn định pha tinh thể, cải thiện cấu trúc hạt, dẫn đến sự tăng cường tính chất nhiệt điện của mẫu. Mật độ khối và độ cứng Vicker của hợp kim bị ảnh hưởng mạnh bởi nhiệt độ SPS do sự thay đổi về hình thái hạt và lỗ rỗng trong mẫu. Hệ số Seebeck và hệ số công suất đạt tương ứng trên 110 μVK^{-1} và 6 $\mu Wcm^{-1}K^{-2}$ ở vùng gần nhiệt độ phòng cho thấy khả năng ứng dụng của hợp kim này trong các thiết bị chuyển đổi năng lượng.

Từ khóa: Vật liệu nhiệt điện Cu_2Se, hệ số Seebeck, hợp kim cơ học, thiêu kết xung điện plasma.

GIỚI THIỆU

Hiện nay, năng lượng tái tạo là lĩnh vực ngày càng được khai thác phổ biến trong hệ thống năng lượng toàn cầu, đáp ứng yêu cầu phát triển kinh tế gắn với tận dụng nguồn năng lượng sạch và thân thiện môi trường. Có nhiều công nghệ sử dụng nguồn năng lượng tái tạo để tạo ra năng lượng sạch như máy phát điện gió, pin mặt trời, pin nhiệt điện,… Trong đó, vật liệu nhiệt điện có thể được ứng dụng để khai thác cả các nguồn nhiệt trong tự nhiên (mặt trời, địa nhiệt,…) lẫn các nguồn nhiệt dư thừa trong môi trường công nghiệp và cuộc sống hằng ngày một cách hữu ích, thông qua quá trình chuyển đổi trực tiếp nhiệt năng thành điện năng và ngược lại. Hiệu suất chuyển đổi của vật liệu nhiệt điện được đặc trưng bởi hệ số phẩm chất ZT, được định nghĩa theo công thức $ZT = S^2\sigma T\kappa$, trong đó S là hệ số Seebeck, σ là độ dẫn điện, T là nhiệt độ tuyệt đối và κ là độ dẫn nhiệt. Ngoài ra, để đánh giá hiệu suất sinh điện của vật liệu, hệ số công suất với công thức $PF = S^2\sigma$ cũng được sử dụng. Để đạt được giá trị ZT cao, vật liệu nhiệt điện cần phải có hệ số Seebeck lớn, độ dẫn điện cao và độ dẫn nhiệt thấp.

Trong những năm gần đây, các vật liệu nhiệt điện nền đồng chalcogenide (như Cu_2Se, Cu_2S,…) đã thu hút được sự quan tâm đáng kể nhờ đặc tính dẫn ion mạnh và cấu trúc tinh thể linh hoạt, góp phần làm giảm độ dẫn nhiệt mạng mà vẫn duy trì độ dẫn điện cao [1]. Việc pha tạp các nguyên tố như Sb, Ag, Cd,… vào hệ Cu-Se có thể cải thiện độ ổn định pha cũng như điều chỉnh tính chất điện tử và mạng tinh thể [2-5]. Trong đó, vật liệu CuSeAl trở thành hệ vật liệu mới đầy tiềm năng nhờ sự kết hợp giữa độ dẫn điện cao của Cu, tính ổn định nhiệt của Al và khả năng dẫn ion của Se [6-8].

Phương pháp thiêu kết xung điện plasma (Spark Plasma Sintering-SPS) là một trong những kỹ thuật tiên tiến để tổng hợp vật liệu nhiệt điện, cho phép kiểm soát cấu trúc vi mô nhờ quá trình gia nhiệt nhanh, áp suất cao và thời gian thiêu kết ngắn. So với các phương pháp thiêu kết truyền thống, SPS giúp hạn chế sự phát triển kích thước hạt và giảm thiểu sự xuất hiện của các pha không mong muốn [9]. Các nghiên cứu trên hệ Cu_2Se và hợp chất chalcogenide khác đã chỉ ra rằng việc tối ưu hóa nhiệt độ thiêu kết trong SPS có thể nâng cao mật độ khối, giảm lỗ rỗng, từ đó cải thiện đáng kể hệ số Seebeck và giảm độ dẫn nhiệt [10-12]. Trong nghiên cứu này, chúng tôi khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ SPS đến cấu trúc, cơ tính và tính chất nhiệt điện của vật liệu $Cu_{1,94}Al_{0,02}Se$ được chế tạo bằng phương pháp hợp kim cơ học (Mechanical Alloy-MA) và thiêu kết xung điện plasma kết hợp với ủ nhiệt.

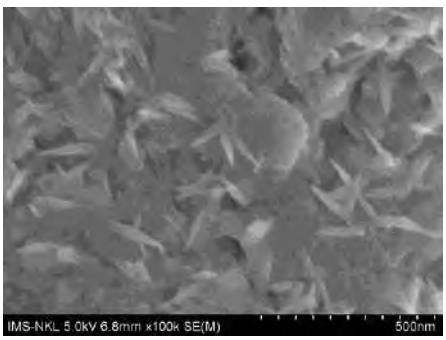
THỰC NGHIỆM

Các bột Cu, Al và Se có độ sạch cao 99,9 % được cân theo hợp phần danh định $Cu_{1,94}Al_{0,02}Se$. Quá

trình MA được thực hiện trên máy nghiền hành tinh FRITSCH pulverisette 7 với thời gian 8 h, tỉ lệ bi/bột 5/1 và tốc độ 600 prm. Sau đó, hỗn hợp bột được nạp vào khuôn graphite có đường kính 15 mm và thiêu kết bằng phương pháp SPS ở các nhiệt độ 400 ^{o}C, 500 ^{o}C, 600 ^{o}C và 700 ^{o}C dưới áp suất 50 MPa trong thời gian 10 phút. Các mẫu bột, mẫu thiêu kết ở 400 ^{o}C, 500 ^{o}C, 600 ^{o}C và 700 ^{o}C được kí hiệu lần lượt là TB, T400, T500, T600 và T700. Sau thiêu kết, mẫu được làm nguội tự nhiên đến nhiệt độ phòng trong khuôn. Để ổn định cấu trúc vi mô, các mẫu tiếp tục được ủ nhiệt ở 600 ^{o}C trong 8 h. Các quá trình nghiền, SPS và ủ nhiệt được tiến hành trong môi trường khí Ar để tránh mẫu bị oxy hóa. Cấu trúc của các mẫu được phân tích bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) trên thiết bị Advance Brucker-D8 với nguồn bức xạ Cu-K_{α} (λ = 1,5406 Å) ở nhiệt độ phòng. Kính hiển vi điện tử quét (SEM) Hitachi S4800 được sử dụng để khảo sát hình thái bề mặt. Độ cứng của các mẫu sau SPS được đánh giá bằng máy thử độ cứng Vickers Indentamet-1106 dưới tải trọng 0,5 kg. Mật độ khối được đo bằng phương pháp Archimedes trên thiết bị AND GR-202. Các thông số như hệ số Seebeck S, hệ số công suất PF được khảo sát trên hệ đo nhiệt điện.

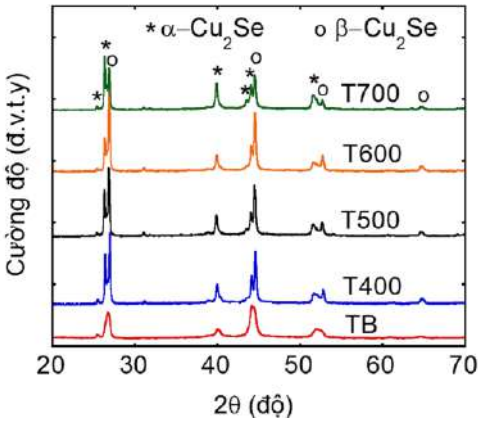
KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Hình 1 là ảnh SEM của mẫu bột $Cu_{1,94}Al_{0,02}Se$ với thời gian nghiền 8 h. Kết quả thu được cho thấy vật liệu có cấu trúc vi mô chủ yếu gồm các hạt kích thước nanomet với dạng tấm hoặc phiến mỏng đặc trưng.



Hình 1: Ảnh SEM của mẫu bột $Cu_{1,94}Al_{0,02}Se$ nghiền 8 h

Các hạt phân bố tương đối đồng đều trên bề mặt với kích thước trong khoảng 100-200 nm. Cấu trúc dạng tấm mỏng này rất có lợi cho tính chất nhiệt điện vì nó giúp tăng cường tán xạ phonon, từ đó làm giảm độ dẫn nhiệt [13]. Ngoài ra, một số vùng có hiện tượng kết đám rất khó quan sát các hạt riêng rẽ do quá trình nghiền có thể gây ra liên kết giữa các hạt mịn.



Hình 2: Giản đồ XRD của mẫu $Cu_{1,94}Al_{0,02}Se$ trước và sau SPS ở các nhiệt độ khác nhau

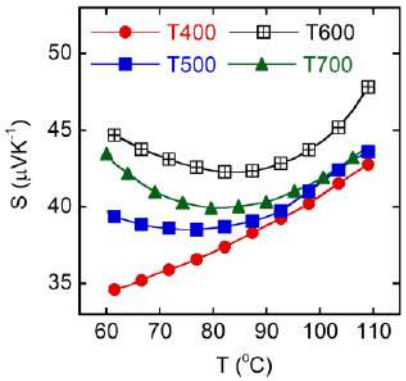
Giản đồ XRD của mẫu $Cu_{1,94}Al_{0,02}Se$ trước và sau SPS ở các nhiệt độ khác nhau được thể hiện trên Hình 2. Ta nhận thấy sự biến đổi rõ rệt về pha tinh thể theo nhiệt độ thiêu kết. Với mẫu sau nghiền, các đỉnh nhiễu xạ chủ yếu đặc trưng cho pha nhiệt độ thấp thuộc cấu trúc trực thoi α-Cu_2Se (nhóm không gian C2221) [PDF 00-019-0401]. Sau SPS, các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng cho pha nhiệt độ cao thuộc cấu trúc lập phương β-Cu_2Se (nhóm không gian $Fm\bar{3}m$) [PDF 03-065-2982] hình thành rõ rệt. Kết quả thu được cho thấy có sự chuyển pha sau quá trình SPS. Khi nhiệt độ thiêu kết tăng, khả năng hình thành pha α tăng lên, trong khi tỷ phần pha β giảm đi. Điều này có thể được giải thích là do ở nhiệt độ cao, quá trình khuếch tán nguyên tử Cu diễn ra mạnh hơn, giúp lấp đầy các vị trí khuyết Cu trong mạng tinh thể. Kết quả làm hạn chế điều kiện hình thành pha β, là pha thường xuất hiện khi vật liệu thiếu hụt Cu hoặc bị làm nguội nhanh. Ngoài ra, nhiệt độ thiêu kết cao kết hợp với áp lực trong quá trình SPS còn thúc đẩy sự sắp xếp lại mạng tinh thể, từ đó giúp sự ổn định lại pha α. Sự biến đổi cấu trúc tinh thể khi nhiệt độ SPS thay đổi ảnh hưởng đến tính chất nhiệt điện sẽ được bàn luận chi tiết ở phần sau.

Mật độ khối và độ cứng Vickers của mẫu sau SPS ở các nhiệt độ khác nhau được xác định và liệt kê trong Bảng 1. Kết quả cho thấy khi nhiệt độ SPS tăng từ 400-500 °C, mật độ khối tăng nhanh từ 3,72-6,45 gcm^{-3}, cho thấy quá trình thiêu kết ở nhiệt độ này thúc đẩy nhanh sự kết khối và làm giảm các lỗ rỗng trong vật liệu. Từ 500-700 °C, mật độ khối tăng nhẹ và dần đạt trạng thái gần bão hòa, dao động quanh giá trị khoảng 6,5 gcm^{-3}. Điều này cho thấy ở nhiệt độ SPS cao hơn, quá trình thiêu kết đã dần hoàn thiện và vật liệu đạt mức độ kết khối gần tối đa, với ít sự cải thiện thêm khi tiếp tục tăng nhiệt độ. Như vậy, có thể kết luận rằng nhiệt độ SPS tối ưu để đạt được mật độ khối gần với giá trị lý thuyết

(~6,74 gcm^{-3}) nằm trong khoảng 500-700 °C. Giá trị mật độ khối thu được của các mẫu sau SPS cho sự phù hợp tốt với kết quả đã được công bố trong nghiên cứu của J. Tie và cộng sự [14]. Mặc dù mật độ khối của vật liệu tăng theo nhiệt độ thiêu kết do quá trình kết khối và giảm lỗ rỗng hiệu quả hơn, nhưng độ cứng của chúng lại có xu hướng giảm dần. Nguyên nhân có thể do ở nhiệt độ thiêu kết cao, kích thước hạt phát triển làm giảm mật độ ranh giới giữa các hạt, dẫn đến giảm sự chuyển động của đứt gãy, từ đó làm làm giảm độ cứng theo cơ chế Hall-Petch [15]. Bên cạnh đó, ở nhiệt độ SPS cao, một phần nguyên tố Se có thể bị bay hơi, dẫn đến mất cân bằng thành phần hóa học và hình thành các pha mềm hoặc khuyết tật vi mô, ảnh hưởng đến độ cứng. Vì vậy, việc lựa chọn nhiệt độ SPS để tạo được vật liệu có mật độ khối cùng độ cứng cao phù hợp cho các ứng dụng thực tế rất quan trọng.

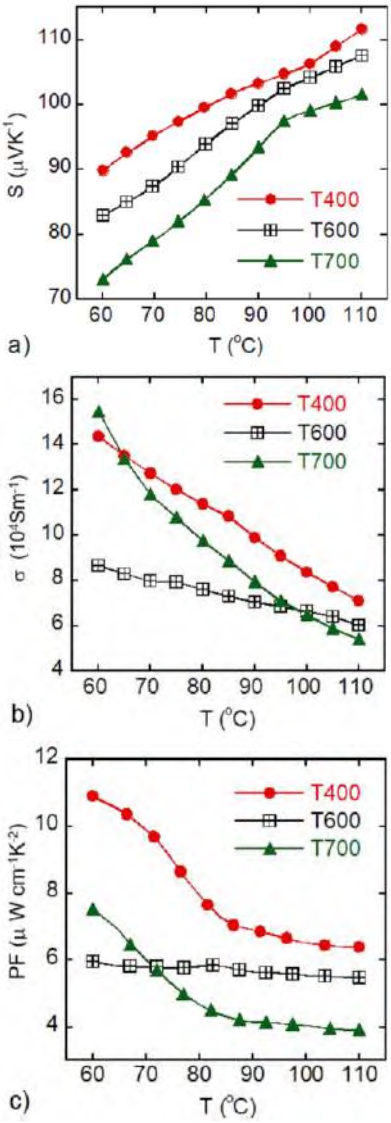
Bảng 1: Mật độ khối ρ_m và độ cứng Vickers (sau SPS), hệ số Seebeck S, độ dẫn điện σ và hệ số công suất PF (sau ủ nhiệt) ở nhiệt độ 110 °C

Mẫu	ρ_m (gcm^{-3})	Độ cứng (HV)	S (μVK^{-1})	σ (10^4 Sm^{-1})	PF (μW $cm^{-1}K^{-2}$)
T400	3,72	55	111,7	7,1	6,4
T500	6,45	42	-	-	-
T600	6,53	41	107,5	6	5,5
T700	6,55	37	101,6	5,4	3,9



Hình 3: Sự phụ thuộc hệ số Seebeck vào nhiệt độ của các mẫu $Cu_{1,94}Al_{0,02}Se$ sau SPS.

Hình 3 và 4 thể hiện tính chất nhiệt điện của các mẫu $Cu_{1,94}Al_{0,02}Se$ sau SPS và ủ nhiệt (mẫu T500 sau ủ nhiệt bị vỡ nên không thực hiện được các phép đo nhiệt điện). Ta nhận thấy rằng quá trình ủ nhiệt sau SPS giúp tăng cường đáng kể hệ số Seebeck của mẫu. Trong khi các mẫu sau SPS chỉ đạt giá trị S tối đa khoảng 50 μVK^{-1} (Hình 3), thì sau khi ủ nhiệt, giá trị này tăng gấp đôi, đạt trên 110 μVK^{-1} ở cùng dải nhiệt độ đo (Hình 4a). Điều này cho thấy quá trình ủ nhiệt đóng vai trò quan trọng trong việc điều chỉnh vi cấu trúc của vật liệu.



Hình 4: Tính chất nhiệt điện của mẫu SPS $Cu_{1,94}Al_{0,02}Se$ sau ủ nhiệt: hệ số Seebeck (a), độ dẫn điện (b) và hệ số công suất (c).

Sau quá trình SPS, mẫu T600 có hệ số Seebeck lớn nhất, điều này cho sự phù hợp tốt với kết quả thu được trên giản đồ XRD (Hình 2), mẫu có tỷ phần pha nhiệt độ cao β lớn nhất. Đây là pha có lợi cho tính chất nhiệt điện bởi trạng thái siêu ion (superionic) trong pha này. Đây là trạng thái các ion Cu^+ chuyển động mạnh giữa các mạng Se. Bên cạnh đó, pha β có cấu trúc vùng giúp duy trì mật độ trạng thái điện tử cao gần mức Fermi, thuận lợi cho hệ số Seebeck. Tuy nhiên, giá trị tối ưu của S lại thay đổi sau khi ủ, dịch chuyển về phía nhiệt độ SPS thấp hơn (400 °C). Điều này có thể do ở nhiệt độ thiêu

kết thấp, mẫu ít khuyết tật nhưng sau khi ủ nhiệt cấu trúc này được cải thiện nên thu được hệ số S tối ưu.

Hình 4b cho thấy tất cả các mẫu đều có độ dẫn điện σ giảm khi nhiệt độ tăng, đặc trưng cho tính chất bán dẫn suy biến, nơi độ dẫn bị chi phối chủ yếu bởi sự tán xạ phonon khi nhiệt độ cao. Hệ số công suất PF cũng có xu thế biến đổi giống với độ dẫn điện, giảm nhanh ở vùng nhiệt độ dưới 80 ^{o}C, sau đó thay đổi không đáng kể khi nhiệt độ tăng (Hình 4c). Mẫu thiêu kết ở 400 ^{o}C sau ủ nhiệt cho hệ số Seebeck và độ dẫn điện cao nhất đạt tương ứng 111,7 μVK^{-1} và $7{,}1\times10^{4}$ Sm^{-1}, dẫn đến hệ số công suất cho giá trị tối ưu 6,4 $\mu Wcm^{-1}K^{-2}$ ở nhiệt độ 110 ^{o}C. Giá trị S, σ và PF của các mẫu thiêu kết ở 600 ^{o}C và 700 ^{o}C ở cùng nhiệt độ cũng được chỉ rõ trong Bảng 1. Các thông số thu được trong nghiên cứu này cho giá trị tương đương với kết quả đã công bố của N. Thangavel và cộng sự trên hệ vật liệu Cu_2Se pha tạp Al ở cùng nhiệt độ đo [9]. Như chúng ta đã biết, CuAlSe là vật liệu nhiệt điện loại p hoạt động ở vùng nhiệt độ cao (trên 500 ^{o}C). Quan sát xu thế biến đổi của hệ số S ta nhận thấy giá trị này đang tăng dần khi nhiệt độ tăng. Tuy nhiên do hạn chế của thiết bị nên trong nghiên cứu này chúng tôi mới chỉ đo được tính chất nhiệt điện của vật liệu ở vùng nhiệt độ thấp. Do vậy, việc khảo sát ở vùng nhiệt độ cao hứa hẹn sẽ tiếp tục nâng cao được các thông số nhiệt điện của hệ vật liệu này.

KẾT LUẬN

Ảnh hưởng của nhiệt độ thiêu kết SPS lên cấu trúc, cơ tính và tính chất nhiệt điện của vật liệu $Cu_{1,94}Al_{0,02}Se$ đã được khảo sát. Sự hình thành các pha (α, β) và tỷ phần của chúng phụ thuộc mạnh vào nhiệt độ thiêu kết. Mật độ khối tăng nhưng độ cứng Viecker lại giảm khi nhiệt độ SPS tăng. Bên cạnh đó, quá trình ủ nhiệt sau SPS cũng góp phần ổn định cấu trúc và nâng cao tính chất nhiệt điện của vật liệu. Mẫu SPS ở 400 ^{o}C sau ủ nhiệt cho tính chất nhiệt điện tối ưu. Hệ số Seebeck, độ dẫn điện và hệ số công suất đạt tương ứng 111,7 μVK^{-1}, $7{,}1\times10^{4}$ Sm^{-1} và 6,4 $\mu Wcm^{-1}K^{-2}$. Việc điều chỉnh nhiệt độ SPS là một yếu tố quan trọng để tối ưu hiệu suất của vật liệu nhiệt điện $Cu_{1,94}Al_{0,02}Se$, mở ra hướng ứng dụng cho các thiết bị chuyển đổi năng ở vùng nhiệt độ trung bình và cao.

Lời cảm ơn

Công trình này được thực hiện với sự hỗ trợ kinh phí của đề tài khoa học và công nghệ cấp quốc gia, mã số KC.02.06/21-30.

Tài liệu tham khảo

1. Y. Yan, Y. Bai, T. Ouyang, X. Li, X. Wang, X. Jiang, W. Wang, X. Cai, J. Cai, H. Tan, Mater. Sci. Mater. Electron., 35, 1110 (2024).
3. S. Jiang, M. Hu, S. Li, Y. Tian, D. Liu, H. Zhang, J. Solid State Chem., 339, 124951 (2024).
4. T.K. Mac, D.H. Manh, H.T. Nguyen, T.T.H. Giang, D.S. Lam, D.C. Linh, A.T.T. Pham, B.T. Phan, T.D. Thanh, D.A.Tuan, J. Electron. Mater., 53, 693-701 (2024).
5. J. Tie, G. Xu, Y. Li, X. Fan, Q. Yang, B. Nan, Vacuum, 222, 112993 (2024).
6. B. Zhong, Y. Zhang, W. Li, Z. Chen, J. Cui, W. Li, Y.Xie, Q. Hao, Q. He, Appl. Phys. Lett., 105, 123902 (2014).
7. D. Yang, D. Zhang, D. Ao, M. Nisar, A. Mansoor, Y. Chen, F. Li, H. Ma, G. Liang, X. Zhang, P. Fan, Z. Zheng, Nano Energy, 117, 108930 (2023).
8. J.H. Kim, S. Oh, W.H. Sohn, J.S. Rhyee, S.D. Park, H. Kang, D. Ahn, Acta Mater., 100, 32-38 (2015).
9. N. Thangavel, S. Kumaran, Electron. Mater. Lett., 19, 534-542 (2023).
10. D. Palaporn, K. Kurosaki, Adv. Energy Sustain. Res., 4, 2300082 (2023).
11. T.K. Mac, T.D. Thanh, H.T. Nguyen, N.T.V. Chinh, D.C. Linh, D.H. Manh, D.A. Tuan, J. Electron. Mater., 52, 3165-3172 (2023).
12. S.W. Gu, Y.X. Zhang, J. Guo, J.Feng, Z.H. Ge, Mater. Res. Express, 7, 015923 (2020).
13. T.Q. Kimberly, K.M. Ciesielski, X. Qi, E.S. Toberer, S.M. Kauzlaric, ACS Appl. Electron. Mater., 6, 2816-2825 (2024).
14. J. Tie, G. Xu, Y. Li, X. Fan, Q. Yang, B. Nan, J. Mater. Res. Technol., 27, 3506-3516 (2023).
15. N. Li, C. Wu, Z. Wu, M. Jiang, J. Hou, F. Dong, Metals, 15, 591 (2025).

ENHANCING PERFORMANCE OF ALUMINUM ANODE WITH PEO-DERIVED CARBON COATING FOR LITHIUM-ION BATTERIES

Le Chau Uyen Thu[1], Nguyen Thi Huyen[2,3], Pham Trung Kien[4], Nguyen Tran Hung[4], La Duc Duong[4,*]

[1]University of Science and Technology of Hanoi, 18 Hoang Quoc Viet, Hanoi, Vietnam
[2]Laboratory of Advanced Materials and Natural Resources, Institute for Advanced Study in Technology, Ton Duc Thang University, Ho Chi Minh City, Vietnam
[3]Faculty of Applied Sciences, Ton Duc Thang University, Ho Chi Minh City
[4]Institute of Materials, Biology and Environment, Nghia Do, Hanoi, Vietnam

*Email: duc.duong.la@gmail.com

Abstract:

This study investigates the enhancement of alloying-type aluminum-based anodes for lithium-ion batteries (LIBs), which possess a high theoretical capacity but have yet to see widespread application due to severe structural degradation during cycling. To address this limitation, amorphous carbon coatings were applied to aluminum particles using polyethylene oxide (PEO). The study results demonstrated that the coated aluminum electrode exhibited a significantly higher specific capacity compared to the pristine aluminum electrode. Analyses indicated that the PEO-derived carbon coating contributed to preserving the structural integrity of the electrode and regulating the lithiation behavior of the active material. This regulation facilitated a gradual activation of the electrode material over the duration of the electrochemical measurements, therefore improving its overall performance.

Keywords: Aluminum anode, polyethylene oxide, lithium-ion batteries.

INTRODUCTION

The quest for clean and sustainable energy sources has spurred research into electrochemical materials with high energy capacity, extended cycle life, higher safety, and lower cost for LIBs. Commercial LIBs employ graphite as an anode, but its theoretical capacity of 372 mAh/g restricts energy density improvements, and the growth of dendrites poses safety risks. The attention has turned to developing new anode materials such as Si, Al, MnO_2,… Aluminum (Al) is a promising material owing to its lightweight, plentiful availability, high theoretical capacity (up to 2234 mAh/g in the Al_4Li_9 alloy phase), along with its outstanding electrical conductivity and mechanical strength. However, directly using Al, particularly powder, as an anode in LIB still presents issues. Al forms a passive oxide layer that decreases lithium-ion transport and electrical conductivity. Lithium lithiation/delithiation causes structural deterioration by volume changes, and poor cycle stability [1].

Various ways have been investigated to improve the electrochemical performance of Al in lithium-ion batteries, thereby addressing these restrictions. An effective method is applying a carbon-based protective coating onto the Al surface [2]. The carbon layer performs several roles, such as improving electrical conductivity, safeguarding Al from additional oxidation, reducing volume expansion during charge-discharge cycles, and promoting the establishment of a stable solid electrolyte interphase (SEI) [3]. Numerous studies have demonstrated the effectiveness of both graphitic and amorphous carbon coatings in improving the performance of Al electrodes, leading to advancements in high-capacity LIB technology [4]. These coatings offer improved chemical stability and enhanced safety compared to batteries based on bare electrodes. PEO is characterized by its good processing properties, low cost, high ionic conductivity, high flexibility, environmental friendliness, and strong adhesive quality.

The Al@PEO/C material was fabricated with a straightforward process. Compared to other carbon-coating methods such as sol-gel, hydrothermal, or chemical vapor deposition, the pyrolysis approach is simpler, more scalable, and requires less specialized equipment. Research findings indicate

that the carbon layer derived from PEO exhibits strong adhesion, forms a porous and uniform network, and significantly enhances the electrochemical stability and cycling performance of the material [5].

EXPERIMENTAL SECTION

2.1. Material preparation

The coating process was carried out by dissolving PEO (mol. wt. of 600.000) in absolute alcohol at 60^{o}C. After the solution cools down, commercial Al powder (2 µm particle, 99.9 % purity) is added and stirred at ambient temperature until dried, followed by a carbonization process in a tube furnace filled with nitrogen gas at 550 °C for 30 minutes to acquire carbon-coated Al particles (Al@PEO/C).

2.2. Characterization methods

The morphologies of materials are analyzed with SEM (Hitachi S-4800), XRD (Bruker D8 Advance). Electrochemical properties are determined by cycling voltammetry (CV), galvanostatic charge/discharge (GCD), and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). To fabricate an electrode for electrochemical tests, a composite slurry was created by combining Al@PEO/C, polyvinylidene fluoride, and Super P carbon black (weight ratio 7:2:1), with N-methyl-2-pyrrolidone as solvent. The mixture was homogenized in a ball mill, then was cast onto carbon-coated copper foil with a doctor blade. After being dried in a vacuum oven at 80 °C for 24 hours, the electrode was calendered with a roll press, subsequently being cut into circular discs of 10 mm. Each electrode was assembled into a CR2032 half-cell with a lithium metal chip. A polypropylene porous membrane is used as a separator, with the electrolyte is $LiPF_6$ 1 M solution in a 1:1:1 volume ratio of ethylene carbonate, dimethyl carbonate, diethyl carbonate.

RESULT AND DISCUSSION

3.1. Physicochemical characterizations

Figure 1 presents SEM images illustrating the surface morphology characteristics of the material before and after treatment. Specifically, Figure 2a shows the morphology of the pristine Al powder before treatment, in which exhibit a relatively uniform spherical shape with smooth and flat surfaces, lacking prominent morphological features. The particle size primarily ranges from 2-3 µm. In contrast, the SEM image after treatment (Figure 2b) reveals a significant change in surface morphology. The Al particles, after being coated with PEO and carbonized, display a roughened surface, no longer as smooth as the original. The appearance of chunks or unevenly distributed granular structures on the surface indicates the formation of a carbon coating after the treatment. Additionally, the small particles tend to aggregate into small clusters, suggesting strong interaction and comprehensive coverage of the Al substrate by the coating material.

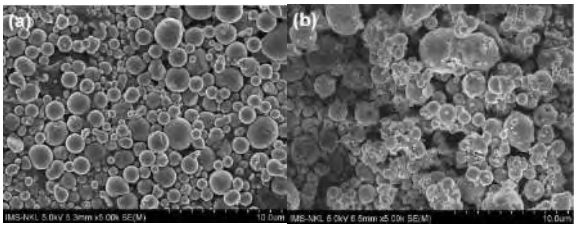


Figure 1. SEM images of a) pristine Al particles, b) prepared Al@PEO/C material

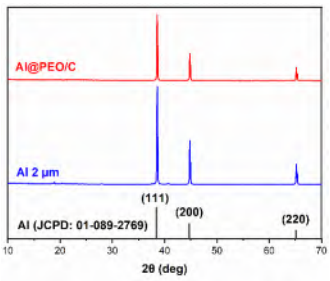


Figure 2. XRD patterns of the Al@PEO/C sample and pristine Al materials

Figure 2 illustrates the crystal structure characteristics of the synthesized materials as determined by XRD analysis. Specifically, Figure 2 presents the XRD patterns of the pristine Al sample and the Al@PEO/C composite. Both samples exhibit sharp diffraction peaks at 2θ = 38.53°, 44.77°, and 65.14°, which correspond to the (111), (200), and (220) planes, in agreement with the standard JCPDS No. 01-089-2769. However, compared to the pristine Al, the diffraction peak intensities of the Al@PEO/C sample are significantly reduced under the same XRD analysis conditions. This indicates that the carbon coating formed via pyrolysis of PEO is primarily amorphous, and the crystalline structure of the Al

core is preserved but partially shielded by the carbon coating. This serves as indirect evidence that the coating layer on the Al surface does not alter the core metallic structure.

3.2. Electrochemical characterizations

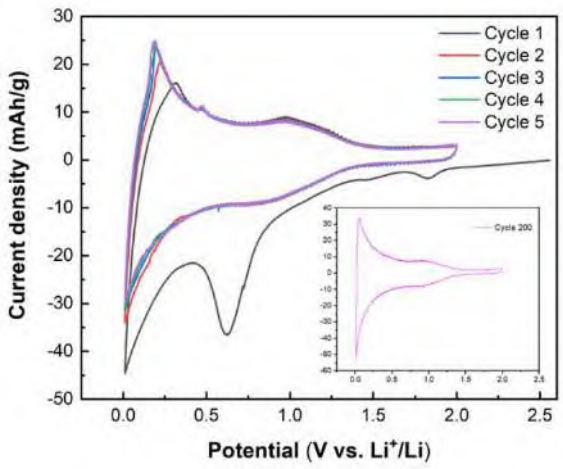


Figure 3. CV curves of Al@PEO/C electrode

To investigate the electrochemical behavior of the Al@PEO/C electrode, CV was employed in Figure 3. This technique measures redox reactions and the formation of interfacial layers during cycling. In the first cycle, a strong irreversible cathodic peak appears in the region of 0.5-0.75 V, which is commonly attributed to the formation of the SEI layer due to the decomposition of the electrolyte during the initial polarization of the electrode [1]. At the first cycle, on the anodic scan, a peak around 0.3 V vs. Li^+/Li was observed, which is likely due to delithiation from the carbon-rich surface layer introduced by the PEO coating, while a second peak at 0.5 V vs. Li^+/Li was associated with Al dealloying. The nearly overlapping CV curves from cycles 2 to 5 indicate good reversibility and electrochemical stability of the Al@PEO/C electrode. The CV profile observed at the 200th cycle maintains its distinctive shape and redox characteristics, demonstrating remarkable long-term cycling stability. This behavior contradicts the phenomenon observed in past literature, as Al-based electrodes demonstrate a gradual shift from battery-type to pseudocapacitive behavior following extended cycling [6]. This contrast in Al@PEO/C can be attributed to the carbon layer derived from PEO, which provides a uniform, porous, and conductive network and adheres strongly to the Al substrate. Such a structure not only facilitates lithium-ion transport but also stabilizes the SEI and helps preserve the crystal structure of the material during extended cycling.

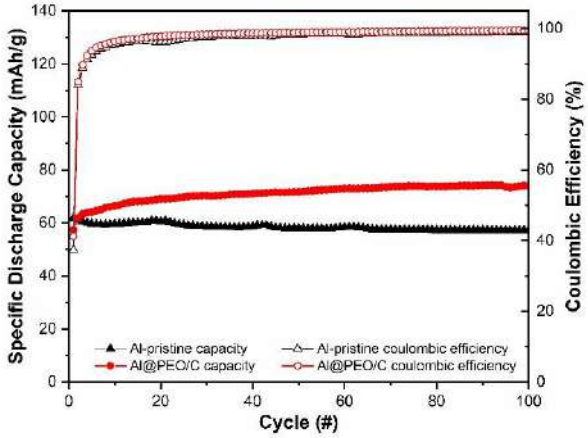


Figure 4. Galvanostatic charging/discharging performance of Al@PEO/C electrodes

In Figure 4, GCD analysis was conducted to examine the capacity changes and structural stability following multiple lithiation and delithiation cycles. In the initial cycle, because the SEI layer was forming during the first cycle, both materials had comparatively poor coulombic efficiency (CE). The charge efficiency of both electrode samples showed a rapid improvement during the following cycles after the SEI layer was created, and it continuously remained above 98 % throughout the testing period. The GCD curves of Al@PEO/C demonstrate a lower initial capacity compared to Al, then increase throughout the cycles. This improvement is attributed to the coating layer, which initially prevents direct interaction between the electrolyte and the Al core during the first cycle. Moreover, the carbon layer serves as a mechanical cushion, accommodating the volume changes that occur during the dealloying of Al with lithium ions. As cycling progresses, this protective layer progressively expands, providing more active surfaces for lithium storage, enabling lithium ions to gain greater access to the Al, which results in increased capacity. The gradual activation of the Al core clarifies the slow yet increasing capacity and corresponds with the CV results, where the Al-associated redox peaks initially appear weak but grow more pronounced in subsequent cycles. In contrast, pure Al shows a steady decrease in capacity, resulting from the expansion in volume and a degradation of its crystalline structure. This growth results in fractures, diminished structural integrity, and eventual loss of capacity. The carbon coating

effectively protects the electrode structure by reducing mechanical stress and preventing pulverization. It also regulates lithium ion accessibility and contributes to improved electrochemical performance by maintaining structural stability during extended cycling.

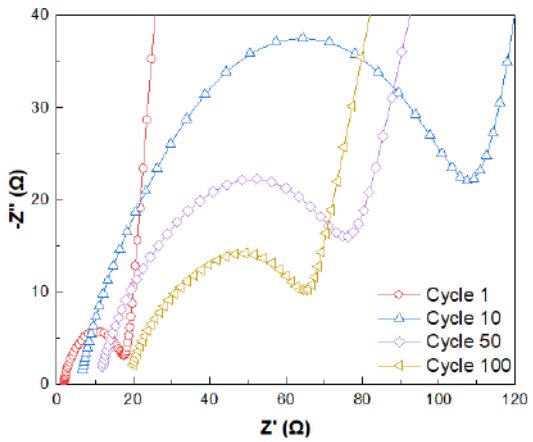


Figure 5. Nyquist plots of the Al@PEO/C electrode at different cycles

In Figure 5, EIS was employed to investigate the interfacial resistance and charge transfer behavior of the Al@PEO/C electrode during cycling, offering valuable insights into its electrochemical stability and structural evolution. In this study, we employed a qualitative approach by comparing the relative changes in semicircle diameters across different cycles to assess the evolution of the electrode's properties. During the first cycle, after the initial charge-discharge process, a newly formed SEI layer is observed, although it is still relatively thin. At the same time, the Al core engages with uncycled active material, leading to an enhanced electrode response. Up to 10 cycles, microcracks start to develop in the Al structure as a result of continuous volume changes, which is indicated by the increased impedance noted at the tenth cycle [7]. From around the fiftieth cycle onward, the electrode material begins to attain a more stable condition thanks to the encapsulation role of the coating layer, resulting in a gradual decline in impedance. The results revealed the essential function of the PEO-derived carbon layer in stabilizing interfacial chemistry, enhancing charge transport efficiency, and reducing structural degradation, positioning it as a highly promising approach for the longevity of lithium-ion battery applications.

CONCLUSION

In conclusion, the integration of a PEO-derived carbon coating significantly enhances the electrochemical performance of Al-based anodes for lithium-ion batteries. Through a combination of cyclic voltammetry, galvanostatic charge-discharge, and voltage profile analysis, the Al@PEO/C electrode demonstrates improved reversibility and enhanced structural stability compared to pristine Al. The carbon coating acts as both a mechanical buffer and an electrochemically active interface, mitigating volume expansion, stabilizing the SEI, and gradually activating the Al core over extended cycling. These findings highlight the effectiveness of polymer-derived coatings in overcoming the intrinsic limitations of alloy-type anode materials and present Al@PEO/C as a viable and durable candidate for next-generation lithium-ion batteries.

References

1. H. Wang et al., Journal of Materials Chemistry A, vol. 8, no. 48, pp. 25649-25662 (2020).
2. I. Doberdò et al., Journal of Power Sources, vol. 248, pp. 1000-1006 (2014).
3. U. Subramanya et al., RSC Advances, vol. 10, no. 2, pp. 674-681 (2020).
4. Y. Huang et al., Electrochimica Acta, vol. 193, pp.253-260 (2016).
5. A.A. Assegie, J.-H. Cheng, L.-M. Kuo, W.-N. Su, and B.-J. Hwang, Nanoscale, vol. 10, no. 13, pp. 6125-6138, (2018).
6. G.D. Kwon, E. Moyen, Y.J. Lee, J. Joe, and D. Pribat, ACS Applied Materials & Interfaces, vol. 10, no. 35, pp. 29486-29495 (2018).
7. A. Mukhopadhyay and B. W. Sheldon, Progress in Materials Science, vol. 63, pp. 58-116, (2014).

NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP VẬT LIỆU XÚC TÁC NiB/SiO_2 ỨNG DỤNG TRONG SẢN XUẤT HYDRO TỪ $NaBH_4$

Hoàng Thu Phương[1,2], Lưu Minh Đức[2], Nguyễn Thị Lan[2], Trần Trọng An[2,*], Nguyễn Thị Tâm[3], Triệu Thị Hường[4], Hoàng Anh Sơn[1], Phạm Sỹ Hiếu[1]

[1]Phòng Hóa học và Vật liệu xúc tác, Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, Số 18 Hoàng Quốc Việt, Nghĩa Đô, Hà Nội
[2]Khoa Vật liệu điện tử và linh kiện, Trường Vật liệu, Đại học Bách khoa Hà Nội, Số 01 Đại Cồ Việt, Bạch Mai, Hà Nội
[3]Khoa Điện, Trường Đại học Sao Đỏ, Hải Phòng
[4]Khoa Dược, Trường đại học Đại Nam, Hà Nội

*Email: an.trantrong@hust.edu.vn

Tóm tắt:

Trong bối cảnh nhu cầu năng lượng sạch ngày càng gia tăng, hydro được xem là một trong những nguồn năng lượng tiềm năng cho tương lai. Nghiên cứu này tập trung vào việc tổng hợp và khảo sát hiệu quả của vật liệu xúc tác NiB được phân tán trên nền chất mang silic dioxit (SiO_2) rỗng cho quá trình sản xuất hydro từ phản ứng thủy phân natri borohydride ($NaBH_4$). Vật liệu xúc tác NiB/SiO_2 được chế tạo thông qua phương pháp khử hóa học, với mục tiêu tận dụng đặc tính phân bố đồng đều và diện tích bề mặt cao của SiO_2 để cải thiện khả năng phân tán hạt NiB và tăng hiệu suất xúc tác. Các kỹ thuật phân tích hiện đại như XRD, SEM được sử dụng để nghiên cứu đặc trưng cấu trúc, hình thái và đặc tính bề mặt của vật liệu. Kết quả cho thấy vật liệu xúc tác NiB/SiO_2 có kích thước phân bố đồng đều trong khoảng 30-50 nm và thể hiện hoạt tính cao trong phản ứng giải phóng hydro từ $NaBH_4$, với tốc độ tạo hydro hơn 2000 $mL/g_{Ni}/ph$ và độ ổn định tốt qua 4 chu kỳ tái sử dụng. Nghiên cứu này không chỉ góp phần mở rộng tiềm năng ứng dụng của các vật liệu không quý trong công nghệ năng lượng mà còn đặt nền tảng cho việc phát triển hệ thống sản xuất hydro hiệu quả, an toàn và thân thiện với môi trường.

Từ khóa: Thủy phân $NaBH_4$, xúc tác NiB/SiO_2, hydro, lưu trữ hydro thể rắn.

GIỚI THIỆU

Sự phát triển của các nền kinh tế hiện đại cùng với tốc độ gia tăng dân số toàn cầu đã làm nhu cầu năng lượng trên thế giới tăng mạnh [1]. Cho đến nay, nhiên liệu hóa thạch như than đá, dầu mỏ và khí tự nhiên vẫn đóng vai trò trung tâm trong các hoạt động công nghiệp và đời sống hàng ngày [2]. Tuy nhiên, các nguồn tài nguyên này đang dần cạn kiệt, đồng thời việc sử dụng chúng thải ra một lượng lớn khí CO_2, NO_x và các khí nhà kính khác vào môi trường, gây nên biến đổi khí hậu và hiện tượng nóng lên toàn cầu [1]. Do đó, việc tìm kiếm các nguồn năng lượng mới thay thế là vấn đề cấp thiết hiện nay [3].

Hydro được xem là một nguồn nhiên liệu thay thế đầy triển vọng, một giải pháp năng lượng đầy hứa hẹn nhờ mật độ năng lượng cao, không độc hại, an toàn, khả năng điều khiển và nhiệt độ hoạt động thấp [4]. Hơn nữa, hydro được coi là chất mang năng lượng "xanh" và thân thiện môi trường, vì quá trình đốt cháy chỉ tạo ra nước như sản phẩm phụ [5]. Tuy nhiên, một trong những thách thức chính đối với việc ứng dụng rộng rãi hydro là sự phức tạp trong khâu lưu trữ và vận chuyển. Để khắc phục hạn chế này, việc phát triển các tuyến phản ứng thủy phân đối với vật liệu lưu trữ hydro ở trạng thái rắn là rất cần thiết. Các vật liệu borohydride như $NaBH_4$, $LiBH_4$ và KBH_4 thường được sử dụng cho lưu trữ hydro mật độ cao, đồng thời tốc độ giải phóng hydro có thể được điều khiển chính xác [6]. Trong số đó $NaBH_4$ nổi bật nhờ hàm lượng hydro cao (10,8 % khối lượng) [7], độ ổn định hóa học, khả năng cháy thấp và dễ dàng thao tác, khiến $NaBH_4$ trở thành ứng viên tiềm năng trong sản xuất hydro [8]. Ngoài ra, hydro lưu trữ trong $NaBH_4$ có thể được giải phóng nhanh hơn thông qua phản ứng thủy phân như sau [9]:

$$NaBH_4 + 2H_2O \rightarrow NaBO_2 + 4H_2 \quad (1)$$

Phản ứng thủy phân $NaBH_4$ có thể diễn ra ở nhiệt độ phòng và áp suất khí quyển; tuy nhiên, tốc độ phản ứng vốn dĩ chậm, đòi hỏi phải sử dụng chất xúc tác để tăng tốc quá trình [10]. Các kim loại quý như Pt [11], Ru [12] và Rh [13] thể hiện hiệu suất xúc tác vượt trội nhờ cấu trúc điện tử ưu việt và hoạt tính bề mặt cao. Tuy nhiên, sự khan hiếm và chi phí cao của chúng đã hạn chế khả năng triển khai ở quy mô công nghiệp. Vì vậy, nhóm nghiên

cứu đã tập trung vào việc tăng cường hoạt tính xúc tác dựa trên kim loại chuyển tiếp. Trong số đó, Nickel (Ni) cho thấy hiệu suất xúc tác cao trong phản ứng thủy phân $NaBH_4$, khiến chúng trở thành vật liệu tiềm năng cho việc phát triển tiếp theo [14]. Ngoài ra, xu hướng tạo pha vô định hình giữa các kim loại như Ni-B trên các chất mang có diện tích bề mặt lớn như Silic dioxide (SiO_2) giúp tăng cường phân tán hạt xúc tác, hạn chế sự kết tụ và duy trì diện tích bề mặt xúc tác hiệu quả hơn [15]. Hơn nữa, việc phủ thêm các pha phụ như Boron giúp ổn định trạng thái oxy hóa của kim loại, kéo dài tuổi thọ của xúc tác trong các chu kỳ hoạt động liên tiếp. Trong nghiên cứu này, vật liệu NiB/SiO_2 được nghiên cứu tổng hợp bằng phương pháp khử hóa học với mục đích tận dụng lợi thế diện tích bề mặt cao của SiO_2 để cải thiện khả năng phân tán hạt NiB và tăng hiệu suất xúc tác trong phản ứng thủy phân $NaBH_4$. Kết quả cho thấy vật liệu xúc tác NiB/SiO_2 có kích thước phân bố đồng đều trong khoảng 30-50 nm và thể hiện hoạt tính cao trong phản ứng giải phóng hydro từ $NaBH_4$, với tốc độ tạo hydro hơn 2000 mL/g_{Ni}/ph và độ ổn định tốt qua 4 chu kỳ tái sử dụng.

THỰC NGHIỆM

Nickel (II) nitrate hexahydrate ($Ni(NO_3)_2.6H_2O$, 99 %), sodium borohydride ($NaBH_4$, 99 %) được cung cấp bởi Sigma Aldrich. Silic dioxide (SiO_2) được tổng hợp từ vỏ trấu, được cung cấp từ phòng nghiên cứu Viện Khoa học vật liệu.

Vật liệu NiB/SiO_2 được tổng hợp bằng phương pháp tẩm ướt như sau: Phân tán 5 g SiO_2 và 0,74 g $Ni(NO_3)_2.6H_2O$ trong 50 mL nước khử ion (DI), khuấy đều trong 2 giờ ở nhiệt độ phòng, pH trung tính. Sau đó, dung dịch trên được khử bằng $NaBH_4$ trong môi trường Argon ở 0 ^oC để thu được hỗn hợp chứa vật liệu NiB/SiO_2. Chất xúc tác NiB/SiO_2 được tách ra khỏi dung dịch bằng ly tâm. Lọc, rửa vật liệu NiB/SiO_2 ba lần với DI và sấy ở 80 ^oC trong 12 giờ.

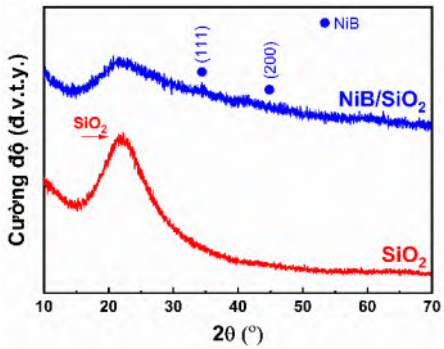
Quy trình đánh giá hiệu suất sản xuất hydro từ phản ứng thủy phân $NaBH_4$ được thực hiện bằng phương pháp đẩy nước. Một lượng xúc tác cố định là 100 mg NiB/SiO_2 được cho vào bình cầu ba cổ, phản ứng với dung dịch $NaBH_4$ 2,5 % khối lượng trong môi trường có bổ sung NaOH. Bình phản ứng được đặt trong bể điều nhiệt, nhiệt độ được khống chế bởi một thiết bị làm lạnh ngoài và máy khuấy từ gia nhiệt. Quá trình thủy phân giải phóng H_2 thoát ra được dẫn qua các bình sục khí để nhận biết hydro đồng thời đẩy nước ở bình tam giác. Lượng nước được đẩy ra được sử dụng để xác định lượng khí hydro sinh ra trong quá trình thủy phân. Hiệu suất của phản ứng được xác định bằng phương trình:

$$HGR = \frac{V_{H_2}}{m_{kl} \times t} \quad (2)$$

trong đó: HGR là giá trị tốc độ giải phóng hydro; V_{H_2} là thể tích khí hydro đo được; m_{kl} là khối lượng kim loại có trong xúc tác; t là thời gian đo hiệu quả xúc tác.

Thành phần pha và cấu trúc của vật liệu NiB/SiO_2 được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD, Bruker D8 Advance, Đức, λ = 1,54065 Å). Hình thái của vật liệu NiB/SiO_2 được quan sát bằng Kính hiển vi điện tử quét (SEM, Hitachi S4800, Nhật Bản). Hàm lượng kim loại trong vật liệu được xác định bằng phương pháp quang phổ plasma ghép nối khối phổ (ICP-MS, ELAN 9000 Perkin Elmer, US).

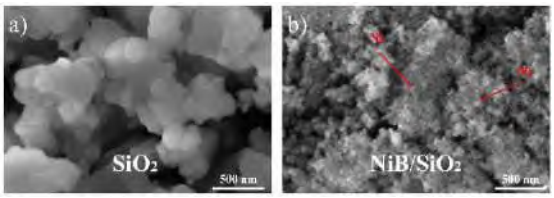
KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN



Hình 1: Giản đồ nhiễu xạ tia X của vật liệu SiO_2 và NiB/SiO_2

Hình 1 thể hiện các giản đồ nhiễu xạ tia X của vật liệu SiO_2 và NiB/SiO_2. Giản đồ XRD của mẫu SiO_2 cho thấy một dải tán xạ rộng tập trung tại khoảng $2\theta = 21^o$-23^o, đặc trưng cho cấu trúc silica vô định hình. Không có các đỉnh nhiễu xạ sắc nét chứng tỏ không tồn tại các pha tinh thể như thạch anh, cristobalite hay tridymite. Kết quả này khẳng định SiO_2 chủ yếu ở trạng thái vô định hình, phù hợp với đặc tính của silica tổng hợp từ vỏ trấu. Cấu trúc vô định hình của SiO_2 rỗng cung cấp diện tích bề mặt lớn, nhiều nhóm silanol hoạt động, cùng khả năng linh hoạt về cấu trúc giúp phân tán tốt các hạt hoạt tính mà không gây ra sự chuyển pha hay kết tinh. Giản đồ XRD của NiB/SiO_2 cho thấy cấu trúc mạng của vật liệu nền không bị thay đổi quá nhiều trong quá trình tổng hợp. Đáng chú ý, trên phổ của mẫu NiB/SiO_2 xuất hiện thêm các đỉnh nhiễu xạ yếu tại các góc $2\theta \approx 34^o$ và $44,5^o$ tương ứng với các mặt

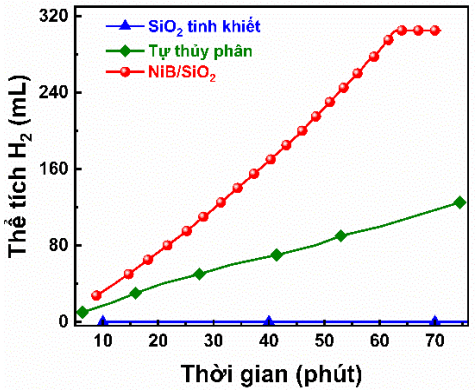
phẳng (111), (200) theo thẻ JCPDS số 04-0850. Các đỉnh nhiễu xạ có cường độ thấp cho thấy vật liệu ở trạng thái vô định hình hoặc kém kết tinh, đặc tính thuận lợi cho xúc tác nhờ diện tích bề mặt hoạt tính lớn. Điểm đáng lưu ý là không quan sát thấy các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của NiO hay $Ni(OH)_2$, cho thấy niken trong mẫu NiB/SiO_2 chủ yếu tồn tại ở trạng thái kim loại hoặc pha vô định hình, điều này có lợi cho các phản ứng xúc tác khử hoặc giải phóng hydro. Kết quả XRD cho thấy quá trình tổng hợp vật liệu xúc tác trên cơ sở niken đã thành công, tạo ra vật liệu NiB/SiO_2 có chứa các hạt niken phân bố tốt để làm xúc tác cho quá trình thủy phân $NaBH_4$.



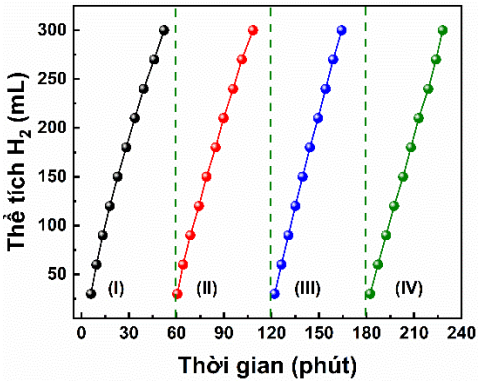
Hình 2: Cấu trúc bề mặt của vật liệu a) SiO_2 và b) NiB/SiO_2

Hình 2 mô tả cấu trúc của vật liệu SiO_2 ban đầu và NiB/SiO_2. Trong Hình 2a, các hạt SiO_2 có hình thái gần cầu với kích thước khoảng từ 500-2000 nm, kết tụ lại thành các cụm lớn hơn. Bề mặt SiO_2 khá nhẵn, hình thái đồng đều và tồn tại nhiều khoảng rỗng giữa các hạt. Cấu trúc này mang lại diện tích bề mặt riêng lớn phù hợp để sử dụng làm chất mang xúc tác. Ảnh SEM của vật liệu xúc tác NiB/SiO_2 gồm nhiều hạt nhỏ có kích thước trong khoảng từ 30-50 nm, phù hợp với kích thước của các hạt nano NiB. Các hạt NiB được phân bố đồng đều và bám dính tốt trên bề mặt chất mang SiO_2. Kết quả phân tích ICP-MS của mẫu xúc tác cho biết trong thành phần xúc tác chứa 2,5 % kim loại Ni. Các hạt NiB này lấp đầy một phần khoảng rỗng giữa các hạt silica, tạo ra cấu trúc bền vững hơn. Sự tương hỗ về mặt cấu trúc giữa NiB và SiO_2 sẽ tăng hoạt tính và độ bền xúc tác của vật liệu NiB/SiO_2. Phản ứng thủy phân $NaBH_4$ có thể tự xảy ra trong nước ở điều kiện thường theo phản ứng (1), nhưng tốc độ chậm nên cần xúc tác để tăng tốc. Để loại bỏ ảnh hưởng của sự tự thủy phân, dung dịch NaOH được bổ sung nhằm hạn chế quá trình này. Kết quả cho thấy tốc độ tự thủy phân yếu trong môi trường kiềm, phù hợp với động học phản ứng (1).

Trong nghiên cứu này, vật liệu SiO_2 không có hiệu quả xúc tác đối với quá trình thủy phân $NaBH_4$ trong môi trường kiềm, do không cung cấp được các tâm hoạt động, chứng tỏ vật liệu SiO_2 tổng hợp được có độ chọn lọc và tinh khiết cao. Quá trình thủy phân $NaBH_4$ diễn ra mạnh mẽ hơn khi có mặt của chất xúc tác NiB/SiO_2. Toàn bộ hydro được giải phóng ra trong khoảng 63 phút, tương ứng với HGR = 2272 $mL/g_{Ni}/ph$.



Hình 3: Hiệu suất xúc tác của quá trình thủy phân $NaBH_4$



Hình 4: Đường cong hiệu suất xúc tác của vật liệu NiB/SiO_2 sau 4 chu kỳ tái sử dụng

Độ ổn định và khả năng tái sử dụng của xúc tác là những yếu tố then chốt đối với ứng dụng thủy phân $NaBH_4$. Do đó, các thí nghiệm chu kỳ đã được thực hiện trên xúc tác NiB/HAP ở nhiệt độ phòng. Hình 4 thể hiện các đường cong thử nghiệm chu kỳ của xúc tác NiB/SiO_2. Tốc độ thủy phân $NaBH_4$ trên xúc tác NiB/SiO_2 chỉ giảm nhẹ sau mỗi chu kỳ. Sự gia tăng dần của sản phẩm phụ $NaBO_2$ theo số chu kỳ có tác động đến động học phản ứng xúc tác. Kết quả trên Bảng 1 cho thấy HGR giảm dần sau mỗi chu kỳ tái sử dụng, từ 2459,5 xuống còn 1728,4 $mL/g_{Ni}/ph$ ở chu kỳ thứ 4, tương ứng khoảng 70 % so với ban đầu. Sự suy giảm này chủ yếu do tích tụ sản phẩm phụ $NaBO_2$ trên bề mặt xúc tác, làm che lấp các tâm hoạt động và cản trở quá trình khuếch tán. Ngoài ra, việc thất thoát một phần xúc tác trong các bước lọc, rửa và sấy cũng góp phần làm giảm lượng hydro thu được. Tuy vậy, mức suy giảm sau 4 chu kỳ vẫn ở ngưỡng chấp nhận được, cho thấy NiB/SiO_2 có độ bền xúc tác tương đối tốt so với nhiều hệ phi kim đã được báo cáo.

Bảng 1: Tốc độ giải phóng Hydro sau 4 chu kỳ tái sử dụng xúc tác NiB/SiO_2

STT	HGR ($mL/g_{Ni}/ph$)	Thời gian (ph.)
1	2459,5	52,2
2	2281,1	54,9
3	2025,9	55,9
4	1728,4	60,1

Bảng 2: So sánh hiệu xuất của xúc tác trên cơ sở Ni và SiO_2 trong sản suất hydro

Vật liệu	HGR ($mL/g_{Ni}/ph$)	TLTK
Ni-Cu-B	1321,56	[16]
Fe/SiO_2	130	[17]
Ni/SiO_2	307	[17]
Bi_2O_3-SiO_2	2010	[18]
NiB/SiO_2	2272	Báo cáo này

Như vậy, phân tích đã làm rõ nguyên nhân suy giảm HGR theo chu kỳ. Đáng chú ý, xúc tác NiB/SiO_2 cho hoạt tính cao gấp ~7 lần Ni/SiO_2 và ~17 lần Fe/SiO_2, đồng thời còn vượt khoảng 10% so với Bi_2O_3-SiO_2 (Bảng 2). Điều này khẳng định NiB/SiO_2 là một hệ xúc tác phi kim loại hiệu quả, có tiềm năng ứng dụng thực tiễn trong sản xuất hydro từ $NaBH_4$.

KẾT LUẬN

Trong nghiên cứu này, vật liệu xúc tác NiB/SiO_2 đã được tổng hợp thành công với sự phân tán đồng đều của các hạt nano NiB trên bề mặt chất mang SiO_2 vô định hình. Kết quả phân tích SEM và XRD chứng minh rằng SiO_2 không chỉ đóng vai trò làm khung mang diện tích bề mặt lớn mà còn tạo điều kiện cho NiB phân bố đồng nhất, hạn chế sự kết tụ và gia tăng tính ổn định. Hoạt tính xúc tác của NiB/SiO_2 trong phản ứng thủy phân $NaBH_4$ cho thấy tốc độ giải phóng hydro cao, hiệu suất chuyển hóa vượt trội. Những kết quả này khẳng định NiB/SiO_2 là vật liệu xúc tác tiềm năng cho sản xuất hydro tại chỗ từ $NaBH_4$, góp phần phát triển các công nghệ năng lượng sạch và bền vững.

Lời cảm ơn: Nghiên cứu này được tài trợ bởi Đại học Bách khoa Hà Nội trong Đề tài mã số T2024-PC-098 và Đề tài hỗ trợ cán bộ trẻ của Viện Khoa học vật liệu trong đề tài mã số TXKHTE04.01/25-25.

Tài liệu tham khảo

1. S. Sebbahi et al., Int. J. Hydrogen Energy, vol. 82, pp. 583-599 (2024).
2. M.E. Kenar, S. Kutluay, Ö. Şahin, and F. E. Genceli Güner, Int. J. Hydrogen Energy, vol. 90, pp. 732-746 (2024).
3. G. Zhang, X. Zheng, Q. Xu, J. Zhang, W. Liu, and J. Chen, J. Mater. Chem. A, vol. 6, no. 11, pp. 4793-4800 (2018).
4. Nguyễn Văn Din, Đinh Văn Tạc, Nguyễn Đình Chương, Tạp chí Khoa học và Công nghệ - Đại học Đà Nẵng, vol. 19, no. 11, pp. 61-64, 2021.
5. S. Rathod, D. Gajjar, K. K. Joshi, P. Pataniya, C. K. Sumesh, and S. Kapatel, Renew. Energy, vol. 248, p. 123156, 2025.
6. F. Mirshafiee and M. Rezaei, Sci. Rep., vol. 14, no. 1, p. 20818, 2024.
7. H. Zhang et al., Appl. Catal. B Environ., vol. 325, p. 122324, 2023.
8. T. Umegaki et al., Int. J. Hydrogen Energy, vol. 34, no. 5, pp. 2303-2311, 2009.
9. J.-H. Wee et al., Fuel Process. Technol., vol. 87, no. 9, pp. 811-819, 2006.
10. S.C. Amendola et al., Int. J. Hydrogen Energy, vol. 25, no. 10, pp. 969-975, 2000.
11. Y. Bai, C. Wu, F. Wu, and B. Yi, Mater. Lett., vol. 60, no. 17, pp. 2236-2239, 2006.
12. S. Özkar and M. Zahmakıran, J. Alloys Compd., vol. 404-406, pp. 728-731, 2005.
13. J. Shen et al., Int. J. Hydrogen Energy, vol. 40, no. 2, pp. 1062-1070, 2015.
14. J.K. Lee, H. Ann, Y. Yi, K.W. Lee, S. Uhm, and J. Lee, Catal. Commun., vol. 16, no. 1, pp. 120-123, 2011.
15. G. Ro, D.K. Hwang, and Y. Kim, J. Ind. Eng. Chem., vol. 79, pp. 364-369, 2019.
16. S. Ghasemi Vajargah and N. Gilani, Renew. Energy, vol. 235, p. 121322, 2024.
17. Y.-J. Shih, C.-C. Su, Y.-H. Huang, and M.-C. Lu, Energy, vol. 54, pp. 263-270, 2013.
18. M. Khairy et al., Int. J. Hydrogen Energy, vol. 147, p. 149991, 2025.

PHÂN BÓN DAP BÁN TRÊN THỊ TRƯỜNG VIỆT NAM: KẾT QUẢ PHÂN TÍCH SƠ BỘ BẰNG GHI PHỔ TIA X HUỲNH QUANG VÀ TÁN XẠ RAMAN

Đào Trần Cao*, Lương Trúc Quỳnh Ngân, Lê Quang Huy, Nguyễn Như Đương

Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, Số 18 Hoàng Quốc Việt, Nghĩa Đô, Hà Nội

*Email: dtcao@ims.vast.ac.vn

Tóm tắt:

Phân bón hóa học vô cơ DAP (tên đầy đủ là Diammonium Phosphate, công thức hóa học là $(NH_4)_2HPO_4$) là một loại phân bón được nông dân Việt Nam rất ưa chuộng để cung cấp chất dinh dưỡng bổ sung cho cây trồng, nhất là cây ăn trái, ví dụ như sầu riêng. Ngoài DAP được sản xuất tại Việt Nam như các loại DAP Phú Mỹ, Cà Mau, Sông Gianh, Đình Vũ,… thì nhiều DAP đang sử dụng tại Việt Nam hiện nay là DAP nhập khẩu từ các nước khác như Hàn Quốc, Nga, Úc, Mỹ, Trung Quốc,… Ghi phổ tia X huỳnh quang và ghi phổ tán xạ Raman là hai phương pháp vật lý có thể được sử dụng rất hữu hiệu để kiểm tra xác định một mẫu phân bón có phải là DAP hay không cũng như phân tích mẫu phân bón. Hai phương pháp này có ưu điểm lớn là phân tích không phá mẫu và cho kết quả ghi phổ là các đỉnh nhìn thấy rõ ràng bằng mắt thường (thể hiện các nguyên tố hóa học có trong mẫu - nếu ghi phổ huỳnh quang tia X, hoặc các hợp chất có trong mẫu - nếu ghi phổ tán xạ Raman). Báo cáo này trình bày các kết quả sơ bộ thu được khi ghi phổ các mẫu phân bón DAP khác nhau mua từ các cửa hàng thuộc các tỉnh thành khác nhau. Kết quả cho thấy ngoài các mẫu DAP thật còn có cả các mẫu không phải là DAP (quảng cáo là DAP nhưng thực tế đo đạc cho thấy hoàn toàn không có phospho trong mẫu) hoặc là DAP có pha trộn với hợp chất chứa clo hoặc lưu huỳnh (điều mà không được phép, nếu xét theo công thức của DAP).

Từ khóa*:* Diammonium phosphate (DAP), Ghi phổ tia X huỳnh quang, Ghi phổ tán xạ Raman

GIỚI THIỆU

Phân bón DAP (Diammonium Phosphate) là một loại phân bón hóa học vô cơ phổ biến, có công thức hóa học là $(NH_4)_2HPO_4$. Các đặc điểm chính của DAP là: chứa cả hai nguyên tố dinh dưỡng chính đối với cây trồng là đạm (N) - khoảng 18 % và lân (P_2O_5) - khoảng 46 %; có dạng hạt rắn, màu xám, đen hoặc xanh, nâu, tan tốt trong nước; tính kiềm nhẹ, giúp trung hòa độ chua trong đất. Ứng dụng của DAP là bón lót và bón thúc cho nhiều loại cây trồng, đặc biệt là cây ăn quả, cây công nghiệp, cây lúa, rau màu,...; giúp cây ra rễ mạnh, phát triển thân lá và ra hoa đậu quả tốt; rất phù hợp sử dụng trong điều kiện đất chua hoặc trung tính. Khi sử dụng cần lưu ý không nên bón DAP chung với phân chứa vôi, phân có tính kiềm mạnh vì có thể gây mất hiệu lực lân và tránh tồn trữ nơi ẩm vì DAP dễ hút ẩm và vón cục. Các thông tin chung về DAP và phân bón nói chung người đọc có thể tìm hiểu thêm trong [1].

Hiện nay, DAP đang là một loại phân bón được nông dân Việt Nam rất ưa chuộng để bón cho các loại cây trồng khác nhau, đặc biệt là cây ăn trái, ví dụ như sầu riêng. Báo cáo này thông qua hai phương pháp phân tích vật lý tương đối phổ biến tại Việt Nam là ghi phổ tia X huỳnh quang (XRF) và ghi phổ tán xạ Raman (RS) muốn trình bày thực trạng về các loại phân bón DAP hiện đang được bán trên thị trường. Kết quả cho thấy bên cạnh DAP thật còn có rất nhiều phân bón không phải là DAP được bày bán cùng với DAP trộn lẫn với các hợp chất khác.

Phương pháp phân tích ghi phổ tia X huỳnh quang (XRF) là một phương pháp phân tích xác định thành phần nguyên tố của một mẫu vật (nhận diện nguyên tử). Nó được sử dụng phổ biến để xác định thành phần hóa học của các mẫu rắn, bột hoặc lỏng. Nguyên lý hoạt động của phương pháp là như sau: Khi một mẫu vật bị chiếu bởi tia X có năng lượng cao (thường từ nguồn tia X hoặc đồng vị phóng xạ), các nguyên tử trong mẫu bị kích thích và phát ra các tia X huỳnh quang đặc trưng cho từng nguyên tố. Các tia X này được thu và phân tích để xác định nguyên tố có mặt trong mẫu và hàm lượng của các nguyên tố đó. Ưu điểm của phương pháp là: phân tích nhanh và không cần chuẩn bị mẫu phức tạp; không phá hủy mẫu; phân tích được nhiều nguyên tố từ Na ($Z = 11$) đến U ($Z = 92$); thích hợp cho kiểm tra nguyên liệu, môi trường, khảo cổ, địa chất, luyện kim, xi măng, phân bón,... Nhưng phương pháp cũng có các nhược điểm như: độ nhạy kém đối với các nguyên tố nhẹ ($Z < 11$) trong các mẫu rắn; ảnh hưởng bởi hiệu ứng nền và ma trận mẫu (cần hiệu chỉnh hoặc dùng mẫu chuẩn). Các thông tin chung về ghi phổ XRF người đọc có thể tìm hiểu thêm trong [2].

Khi đo mẫu phân bón DAP thực tế, phổ XRF thường có đỉnh mạnh của phospho (PK_α tại ~2,01 keV) và nhiều khi thấy thêm các đỉnh của K, Ca, Fe, hoặc Si tùy theo tạp chất và nguồn nguyên liệu. N (nitơ) và H (hydro) không phát hiện được bằng XRF vì chúng là các nguyên tố nhẹ (Z < 11) không tạo ra tín hiệu huỳnh quang có thể đo được bằng máy XRF thông thường. Ghi phổ XRF là một phương pháp tuyệt vời để xác định một mẫu phân tích là DAP hay không phải là DAP, vì nếu trên phổ không có đỉnh của phospho (trong khi DAP là một muôi của phospho) thì đây chắc chắn không phải là DAP. Ngoài ra nếu trên phổ có đỉnh của S (lưu huỳnh) hoặc Cl (clo) thì điều này chứng tỏ trong mẫu phân bón phân tích có muối sunphat (ví dụ như $(NH_4)_2SO_4$, thường được gọi là SA (sunphat amon)) hoặc muối clorua (ví dụ như NH_4Cl (clorua amon)).

Phương pháp phân tích ghi phổ tán xạ Raman (RS) là một kỹ thuật phổ học dùng để nghiên cứu thành phần phân tử và cấu trúc hóa học của vật chất dựa trên hiện tượng tán xạ không đàn hồi của ánh sáng. Nguyên lý cơ bản của phương pháp là khi một chùm tia sáng (ví dụ tia laser) chiếu vào một mẫu vật, phần lớn ánh sáng bị tán xạ đàn hồi (Rayleigh), nhưng một phần rất nhỏ (~$1/10^6$) bị tán xạ không đàn hồi (Raman), tức là ánh sáng bị lệch tần số do tương tác với các dao động nội phân tử của mẫu. Sự thay đổi tần số này phụ thuộc vào các dao động đặc trưng của các liên kết hóa học trong phân tử, tạo nên phổ Raman đặc trưng. Các đặc điểm chính của phương pháp là: nhận diện phân tử, phân biệt các hợp chất ngay cả khi chúng có cấu trúc gần giống nhau; không phá hủy mẫu, không cần xử lý mẫu phức tạp; có thể phân tích được cả chất rắn, lỏng và khí. Các thông tin chung về ghi phổ RS người đọc có thể tìm hiểu thêm trong [3].

Trên thực tế thường quan sát thấy rằng phổ Raman của DAP có hai đỉnh đặc trưng tại ~945 cm^{-1} và ~975 cm^{-1}. Trong đó đỉnh tại 945 cm^{-1} liên quan đến dao động co dãn đối xứng của nhóm HPO_4^{2-} trong pha chính (DAP), đây là đỉnh mạnh nhất và nó thường được dùng để định danh phosphate dạng HPO_4^{2-}. Đỉnh tại 975 cm^{-1} xuất hiện vì trong DAP thường còn tồn tại cả pha phụ (ví dụ như MAP - Monoammonium Phosphate), hoặc hiệu ứng tách dao động do tương tác ion và liên kết hydro. Trong DAP, dao động uốn (bending) của ion NH_4^+ được đặc trưng bằng một đỉnh tại ~1450 cm^{-1}. Tuy vậy cường độ của đỉnh này rất thấp và thường không quan sát thấy trên thực tế. Các báo cáo về phổ RS của phân bón nói chung và DAP, MAP nói riêng không nhiều, chúng tôi đã chỉ có thể tìm thấy hai bài báo [4, 5].

THỰC NGHIỆM

Phổ tia X huỳnh quang của các mẫu đã được đo trên máy Phổ kế huỳnh quang tia X VietSpace, model XRF5006-HQ02 lắp ráp tại Viện Khoa học vật liệu với đầu thu tia X loại FAST-SDD có độ phân giải năng lượng 128 eV do hãng Amptek, Hoa Kỳ sản xuất. Bộ xử lý phổ kĩ thuật số là loại DP5 4096 kênh cũng của Amptek. Mẫu được kích thích bằng đèn phát tia X với các thông số cao áp cực đại 50 kV, công suất cực đại 50 W, bia rhodium (Rh). Khi ghi phổ, mẫu được kích thích bằng đèn phát tia X hoạt động ở cao áp 30 kV, dòng điện 50 μA trong khoảng thời gian 120 s ở chế độ mẫu được đặt nằm trong môi trường chân không sơ cấp.

Phổ Raman của mẫu phân tích đã được ghi lại bằng máy quang phổ Raman xách tay model BWS475-785H với laser kích thích 785 nm (sản xuất bởi B&W Tek, Hoa Kỳ). Phổ kế này cung cấp phổ Raman trong vùng 65-2800 cm^{-1} với độ phân giải phổ tốt hơn 3,5 cm^{-1}. Kích thước điểm laser là 105 μm đối với độ phóng đại 20 lần của thấu kính vật kính. Thời gian thu thập số liệu là 10 s với 3 lần tích lũy.

Các mẫu phân bón DAP là các mẫu đã được mua từ nhiều cửa hàng thuộc nhiều tỉnh thành khác nhau trên cả nước Việt Nam. Theo giới thiệu của các cửa hàng, các phân bón DAP này có thể được chia làm bốn loại: DAP nhập khẩu hoàn toàn từ nước ngoài (Hàn Quốc, Nga, Trung Quốc, Úc,...); nguyên liệu nhập khẩu từ nước ngoài, sau đó một công ty tại Việt Nam chế biến thành DAP; DAP được sản xuất tại Việt Nam theo công nghệ nước ngoài (Pháp, Philippin,...); DAP được sản xuất hoàn toàn bởi các công ty Việt Nam (Đình Vũ, Phú Mỹ, Cà Mau, Sông Gianh,...). Trước khi ghi phổ, các mẫu phân bón DAP đã được nghiền mịn, trộn đều và sau đó ép với lực ép 10-11 tấn thành viên có đường kính 35 mm và chiều dày 5-6 mm.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

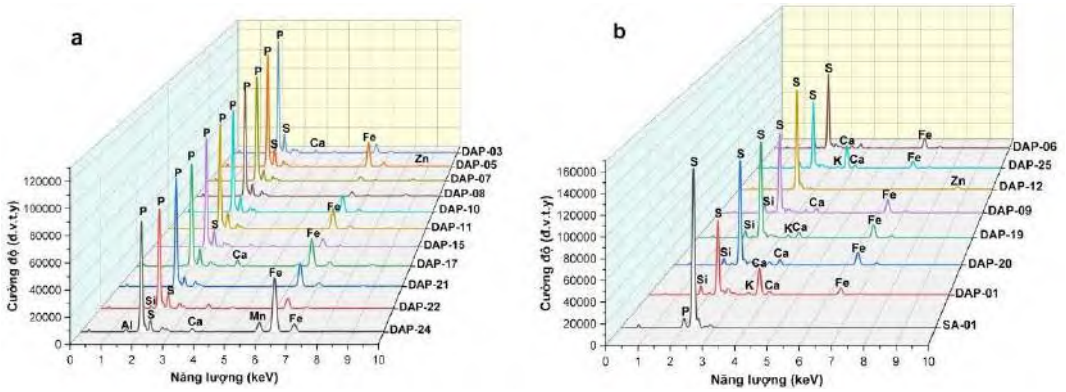
1. Ghi phổ tia X huỳnh quang (XRF)

Các kết quả phân tích các mẫu DAP mua từ các cửa hàng khác nhau bằng XRF được tóm tắt trên Bảng 1. Từ bảng này ta thấy rằng trên tổng số 25 mẫu đã phân tích thì 11 mẫu là DAP thật (chủ yếu là DAP nhập khẩu), 9 mẫu không phải là DAP (hầu như không chứa P), còn 5 mẫu là DAP hoặc MAP hoặc lân trộn với các chất khác. Phổ XRF của tất cả các mẫu DAP thật được minh họa trên Hình 1a (11/25 mẫu). Phổ này được đặc trưng bởi đỉnh của

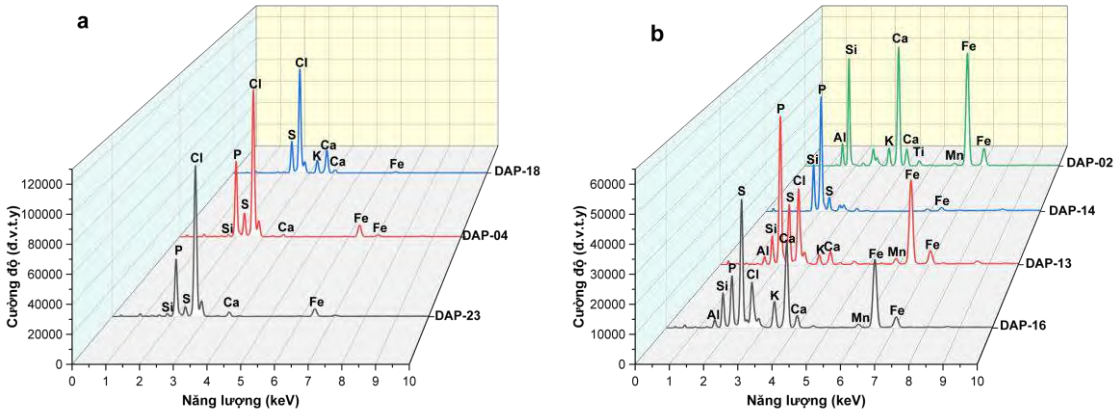
phospho (PK_α) cao nổi bật và độ cao của đỉnh này đối với các mẫu đều gần như bằng nhau. Điều này là dễ hiểu vì về nguyên tắc DAP là một muối của phospho. Trên Hình 1b là phổ XRF của các mẫu hầu như không có P nhưng lại chứa nhiều lưu huỳnh (S) (7/25 mẫu). Vì không chứa P nên đây không phải là DAP, nhưng chúng có thể là các phân bón thuộc loại muối sunphat, ví dụ như SA (sunphat amoni). Trên Hình 2a là phổ XRF của các mẫu thuộc loại muối clorua (3/25 mẫu). Trong số này hai mẫu DAP-04 và DAP-23 vẫn chứa cả P nên có thể là các mẫu trộn lẫn giữa DAP và một muối clorua. Trên Hình 2b là phổ XRF của các mẫu còn lại (4/25 mẫu) không thuộc cả 3 loại đã liệt kê ở trên.

Bảng 1. Bảng kết quả phân tích phân bón DAP (18-46-0) bằng XRF

STT	Giới thiệu của cửa hàng	Kết quả phân tích XRF và kết luận	Nơi bán hàng
DAP-01	DAP chất lượng Hàn Quốc sản xuất tại Việt Nam	Không có P; có nhiều S, Ca Kết luận: ***không phải là DAP***	Cửa hàng VTNN 01 (Lâm Đồng)
DAP-02	DAP chất lượng Hàn Quốc sản xuất tại Việt Nam	Không có P; có nhiều Si, Ca, Fe Kết luận: ***không phải là DAP***	Cửa hàng VTNN 02 (Hà Nam)
DAP-03	DAP Nga nhập khẩu	**DAP thật**	Cửa hàng VTNN 03 (Bình Dương)
DAP-04	DAP sản xuất tại Việt Nam từ nguyên liệu Hàn Quốc nhập khẩu	Có P giảm; có nhiều Cl Kết luận: có lẽ là DAP trộn với muối clorua	Cửa hàng VTNN 04 (Tp. HCM)
DAP-05	DAP Hàn Quốc nhập khẩu	**DAP thật**	Cửa hàng VTNN 05 (Bến Tre)
DAP-06	DAP chất lượng Hàn Quốc	Không có P, có nhiều S Kết luận: ***không phải là DAP***	Cửa hàng VTNN 06 (Long An)
DAP-07	DAP sản xuất tại Việt Nam từ nguyên liệu Hàn Quốc nhập khẩu	**DAP thật**	Cửa hàng VTNN 07 (Tp.HCM)
DAP-08	DAP sản xuất tại Việt Nam từ nguyên liệu Hàn Quốc nhập khẩu	**DAP thật**	Cửa hàng VTNN 08 (Tp. HCM)
DAP-09	DAP chất lượng Hàn Quốc sản xuất tại Việt Nam	Không có P, có nhiều S Kết luận: ***không phải là DAP***	Cửa hàng VTNN 09 (Long An)
DAP-10	DAP Nga nhập khẩu	**DAP thật**	Cửa hàng VTNN 10 (Đồng Nai)
DAP-11	DAP Hàn Quốc nhập khẩu	**DAP thật**	Cửa hàng VTNN 11 (Khánh Hòa)
DAP-12	DAP Trung Quốc nhập khẩu	Không có P, có nhiều S Kết luận: ***không phải là DAP***	Cửa hàng VTNN 12 (Bạc Liêu)
DAP-13	DAP của một Cty Việt Nam	Có ít P; có Al, Si, S, Cl, K, Ca, Fe,... Kết luận: có lẽ là DAP trộn với nhiều chất khác	Cửa hàng VTNN 13 (Tp. HCM)
DAP-14	DAP của một Cty Việt Nam	Có P giảm, có nhiều Si Kết luận: có thể là DAP trộn thêm cát	Cửa hàng VTNN 14 (Hà Nội)
DAP-15	DAP Úc nhập khẩu	**DAP thật**	Cửa hàng VTNN 15 (Bình Thuận)
DAP-16	DAP 18-46-0, không ghi ai sản xuất	Có ít P; có Al, Si, S, Cl, K, Ca, Fe,... Kết luận: DAP hoặc lân trộn với các chất khác	Cửa hàng VTNN 16 (Vĩnh Phúc)
DAP-17	DAP sản xuất theo công nghệ Pháp	**DAP thật**	Cửa hàng VTNN 17 (An Giang)
DAP-18	DAP sản xuất theo công nghệ Hàn Quốc Humic K+	Không có P; có nhiều S, Cl, K, Ca... Kết luận: ***không phải là DAP***	Cửa hàng VTNN 18 (Bến Tre)
DAP-19	DAP của một Cty Việt Nam	Không có P, có nhiều S Kết luận: ***không phải là DAP***	Cửa hàng VTNN 19 (Long An)
DAP-20	DAP sản xuất theo công nghệ Mỹ	Không có P, có nhiều S Kết luận: ***không phải là DAP***	Cửa hàng VTNN 20 (Long An)
DAP-21	DAP Hàn Quốc nhập khẩu	**DAP thật**	Cửa hàng VTNN 21 (Tiền Giang)
DAP-22	DAP của một Cty Việt Nam	**DAP thật**	Cửa hàng VTNN 22 (Đồng Tháp)
DAP-23	DAP sản xuất với nguyên liệu và công nghệ Philipin	Có P giảm, có nhiều Cl Kết luận: có lẽ là DAP trộn với muối clorua	Cửa hàng VTNN 23 (Bình Thuận)
DAP-24	DAP của một Cty Việt Nam	**DAP thật, nhưng hơi nhiều Fe**	Cửa hàng VTNN 24 (Tp. HCM)
DAP-25	DAP sản xuất theo công nghệ Philipin	Không có P, có nhiều S và Ca Kết luận: ***không phải là DAP***	Cửa hàng VTNN 25 (Sóc Trăng)



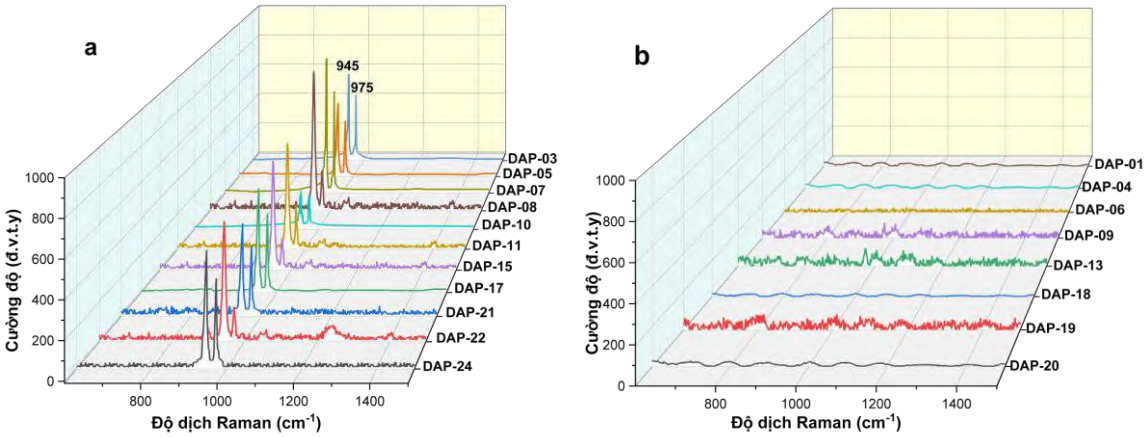
Hình 1. Phổ XRF của các mẫu DAP thật (11/25 mẫu) (a) và phổ XRF của các mẫu không phải DAP mà chủ yếu là muối của lưu huỳnh (S) (7/25 mẫu) (b). Chú ý hình 1b có thêm phổ của SA-01 để so sánh



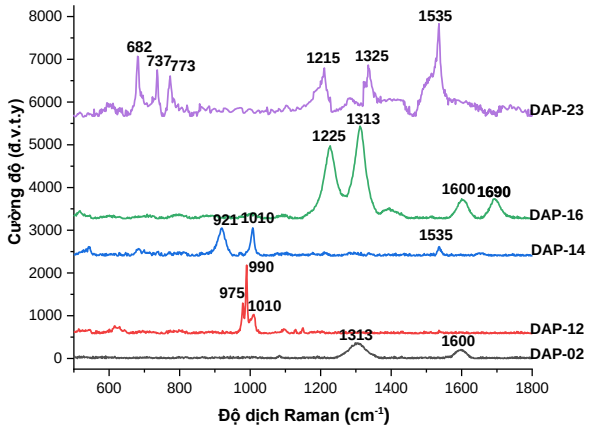
Hình 2. Phổ XRF của các mẫu không phải DAP mà chủ yếu là muối của clo (Cl) (a) và phổ XRF của các mẫu còn lại (không thuộc cả 3 loại trên) (b)

2. Ghi phổ tán xạ Raman (RS)

Phổ RS của tất cả các mẫu DAP thật được minh họa trên Hình 3a (11/25 mẫu). Phổ RS của các mẫu DAP thật được đặc trưng bởi việc chúng đều có hai đỉnh tại 945 cm^{-1} và 975 cm^{-1}, mặc dù chiều cao và tỷ lệ chiều cao của hai đỉnh này không phải lúc nào cũng như nhau. Lý do có mặt của 2 đỉnh này đã được trình bày trong phần Mở đầu. Đáng chú ý là cả hai phép đo XRF và RS đều cho ra cùng một kết quả thống nhất với nhau về các mẫu DAP thật. Trên Hình 3b là phổ RS của các mẫu DAP khác. Chú ý là trên các phổ này ta hầu như không quan sát thấy bất kỳ một đỉnh nào mà chỉ quan sát thấy nhiễu. Các phổ RS của các mẫu không phải DAP nhưng có thể là các phân bón thuộc loại khác vì vẫn có các đỉnh RS được thể hiện trên Hình 4. Ví dụ đối với mẫu DAP-02, dựa trên sự có mặt của các đỉnh 1303 cm^{-1} và 1600 cm^{-1} trong phổ RS, với đỉnh tại 1303 cm^{-1} mạnh hơn, đây có thể là một loại phân bón urea hoặc phân bón chứa urea, tức là một phân chủ yếu là phân đạm. Về mẫu DAP-12 thì hai đỉnh 975 cm^{-1} và 990 cm^{-1} có nhiều khả năng liên quan đến dao động của nhóm ion NO_3^-, còn đỉnh tại 1010 cm^{-1} thể hiện sự hiện diện của urea trong mẫu. Do đó mẫu DAP-12 chủ yếu cũng là một phân đạm. Đối với mẫu DAP-14 thì đỉnh tại 921 cm^{-1} nói lên sự có mặt của MAP trong mẫu, còn các đỉnh tại 1010 cm^{-1} và 1535 cm^{-1} đều liên quan tới sự có mặt của urea. Do đó mẫu DAP-14 nhiều khả năng là một hỗn hợp của MAP và urea. Kết quả này bổ sung cho kết quả đo XRF vì phép đo RS cho thấy rõ phospho có mặt trong mẫu DAP-14 nằm dưới dạng MAP chứ không phải DAP, ngoài ra RS còn chỉ ra rằng mẫu DAP-14 chứa thêm cả urea (một loại phân đạm điển hình). Về mẫu DAP-16 thì với sự hiện diện của các đỉnh mạnh tại 1225 cm^{-1} và 1313 cm^{-1}, có thể xác định rằng phân bón này chứa ion NH_4^+ (ammonium). Tuy nhiên, sự xuất hiện của các đỉnh tại 1393 cm^{-1}, 1600 cm^{-1}, và 1695 cm^{-1} chỉ ra rằng phân bón này có thể chứa urea hoặc hợp chất chứa nhóm carbonyl, như urea ammonium nitrate (UAN), một loại phân bón chứa cả ammonium (NH_4^+) và urea. Tóm lại mẫu DAP-16 rất có thể là phân bón urea-ammonium nitrate (UAN), một loại phân bón hỗn hợp thuộc loại phân đạm. Riêng mẫu DAP-23 là một mẫu chứa rất nhiều đỉnh RS tại các vị trí khác nhau. Dựa vào các đỉnh này, khả năng cao đây là một phân bón đa thành phần, tức là một phân NPK hoặc thậm chí nó có thể chứa cả các hợp chất hữu cơ.



Hình 3. Phổ RS của các mẫu DAP thật (a) và phổ RS của các mẫu DAP khác (b)



Hình 4. Phổ RS của các mẫu không phải DAP mà có thể là phân bón thuộc các loại khác

KẾT LUẬN

Kết luận lại, cả hai phương pháp XRF và RS đều là hai phương pháp rất tốt để xác định một mẫu phân bón là DAP hay không phải là DAP. Chúng đều là các phương pháp phân tích không phá mẫu và cho kết quả dưới dạng phổ nhìn thấy một cách hiển nhiên, dễ dàng công nhận và khó có sự nhầm lẫn. Hơn nữa, cả hai phương pháp đều cho ra kết quả thống nhất với nhau. Ngoài ra, nếu một mẫu phân bón không phải là DAP thì XRF cho phép xác định thêm đấy có phải là một phân bón dưới dạng muối sunphat hoặc clorua hoặc là DAP trộn với chúng hay không, còn RS cho phép xác định thêm phân bón này có chứa MAP, urea hoặc UAN (urea-ammonium nitrate) hoặc các chất khác nữa hay không. Một kết luận quan trọng nữa là hơn một nửa số mẫu phân bón DAP bày bán trên thị trường Việt Nam không phải là DAP. Cụ thể, trong số 25 mẫu DAP đã được mua một cách tương đối ngẫu nhiên để phân tích, chỉ có 11 mẫu là DAP thật, chiếm 44 %, còn số mẫu không phải là DAP hoặc là hỗn hợp của DAP với các chất khác là 14, chiếm 56 %.

Lời cảm ơn: Công trình này được thực hiện với sự hỗ trợ về kinh phí bởi Quỹ Phát triển Khoa học và Công nghệ quốc gia (Nafosted) theo đề tài mã số 103.02-2021.119.

Tài liệu tham khảo

1. S.L. Tisdale, W.L. Nelson, J.D. Beaton, J.L. Havlin. Pearson/Macmillan, 8th edition (updated 2021).
2. R.E. Van Grieken, A. Markowicz. Marcel Dekker Inc., New York and Basel.
3. E. Smith, G. Dent. Wiley, 2005 (2nd edition, 2019).
4. L. ONeill, M. Weatherington, T. Kane. Spectrosc. J. 2024, 2, 332-340.
5. J. Li, Y. Ma, J. Zhang, D. Kong. Spectrochim. Acta A 324 (2025) 124985.

CẢM BIẾN SINH HỌC ĐIỆN HÓA TRÊN CƠ SỞ VẬT LIỆU NANO ĐỂ PHÁT HIỆN TÁC NHÂN GÂY BỆNH: THÁCH THỨC VÀ TRIỂN VỌNG

Trần Quang Huy[1,2,*], Nguyễn Thị Huế[2], Nguyễn Ngọc Chiến[3]

[1]Viện Nghiên cứu Nano, Trường Kỹ thuật, Đại học Phenikaa, Đường Nguyễn Trác, Dương Nội, Hà Nội
[2]Khoa Khoa học Y sinh, Trường Y-Dược Phenikaa, Đại học Phenikaa, Đường Nguyễn Trác, Dương Nội, Hà Nội
[3]Bệnh viện Đa khoa Quốc tế Vinmec Times City, Hà Nội

*Email: huy.tranquang@phenikaa-uni.edu.vn

Tóm tắt:

Sự gia tăng bệnh truyền nhiễm, bệnh mới nổi và tình trạng kháng thuốc kháng sinh dẫn đến đòi hỏi về công nghệ chẩn đoán nhanh, chính xác và tại chỗ trở lên cấp thiết. Cảm biến sinh học điện hóa tích hợp vật liệu nano đang nhận được sự quan tâm rất lớn của các nhà khoa học do chúng có độ nhạy cao, dễ chế tạo, có thể thu nhỏ thiết bị và khả năng chẩn đoán tại chỗ. Bài này được thiết kế và trình bày theo dạng tổng quan luận điểm nhằm mô tả một bức tranh nhỏ về thực trạng phát triển cảm biến sinh học điện hóa sử dụng vật liệu nano trong phát hiện tác nhân gây bệnh. Dữ liệu được thu thập dựa trên các công trình nghiên cứu gốc từ nguồn Scopus với các từ khóa liên quan, công bố từ 01/2010-7/2025. Kết quả cho thấy có 86,7 % số lượng công trình công bố trong 10 năm trở lại đây, trong đó có 62,2 % công trình công bố trong 5 năm gần nhất. Nội dung phân tích trọng tâm bao gồm: xu hướng nghiên cứu liên quan, những vật liệu nano chức năng thường được sử dụng, chiến lược sử dụng vật liệu nano, các cơ chế cải thiện hiệu năng nhờ vật liệu nano như khuếch đại tín hiệu và ổn định phần tử nhận biết sinh học. Ngoài ra, bài viết cũng đề cập đến một số thách thức và triển vọng của loại cảm biến này trong tương lai.

Từ khóa: Cảm biến sinh học điện hóa, vật liệu nano, tác nhân gây bệnh, chẩn đoán tại chỗ, cảm biến đeo được.

GIỚI THIỆU

Bệnh truyền nhiễm là nguyên nhân hàng đầu gây tử vong cho người, tạo ra gánh nặng trong chăm sóc sức khỏe toàn cầu. Sự xuất hiện của các chủng vi sinh vật kháng thuốc và tác nhân gây bệnh lây nhiễm mới nổi và tái nổi dẫn đến nhu cầu cấp thiết đối với những công cụ/thiết bị chẩn đoán có độ nhạy cao, thời gian đáp ứng nhanh và khả năng triển khai ngoài thực địa [1, 2]. Các phương pháp chẩn đoán truyền thống có độ chính xác cao, nhưng thường yêu cầu cơ sở vật chất chuyên biệt, thời gian xử lý kéo dài và ít phù hợp cho chẩn đoán tại chỗ hay giám sát diện rộng [3, 4].

Cảm biến sinh học điện hóa được kỳ vọng là thiết bị thay thế nhờ những ưu điểm vượt trội như độ nhạy cao, chi phí thấp, dễ thu nhỏ và khả năng tích hợp vào thiết bị cầm tay [2, 3]. Thiết bị này hoạt động dựa trên cơ chế chuyển đổi tín hiệu sinh hóa từ tương tác sinh học giữa phân tử đích và phần tử nhận biết thành tín hiệu điện, cho phép phát hiện các tác nhân gây bệnh theo thời gian thực. Tuy nhiên, các thế hệ cảm biến điện hóa trước đây vẫn đối mặt với nhiều rào cản kỹ thuật như cường độ tín hiệu thấp, độ chọn lọc hạn chế và tính ổn định của phần tử nhận biết sinh học suy giảm theo thời gian. Do đó, việc dùng vật liệu nano cho thiết kế cảm biến đã tạo ra bước ngoặt quan trọng nhằm nâng cao tính năng phân tích. Hạt nano kim loại, cấu trúc nano oxit kim loại, vật liệu trên cơ sở carbon và vật liệu tổ hợp/lai không chỉ giúp tăng cường truyền điện tử mà còn cải thiện khả năng cố định phần tử nhận biết và khuếch đại tín hiệu [5-7]. Những biến đổi này đã cho phép phát triển các loại cảm biến thế hệ mới như: thiết bị đeo, thiết bị cấy ghép, hoặc tích hợp với hệ thống y tế số. Bên cạnh đó, công nghệ mới có xu hướng sử dụng trí tuệ nhân tạo và hệ thống tự cấp nguồn làm tăng khả năng chẩn đoán mầm bệnh theo hướng chính xác, cá nhân hóa và dễ tiếp cận hơn [8, 9].

Bài tổng quan này nhằm phân tích vai trò của vật liệu nano phổ biến trong việc nâng cao tính năng của cảm biến sinh học điện hóa để phát hiện tác nhân gây bệnh.

THỰC NGHIỆM

Chiến lược tìm kiếm tài liệu

Tìm kiếm dựa trên cơ sở dữ liệu Scopus đối với các công trình công bố trong giai đoạn từ tháng 01/2010-7/2025, sử dụng các từ khóa: (“nanomaterials” OR “nanoparticles”) AND (“electrochemical biosensor” OR “electrochemical

detection") AND ("pathogen" OR "bacteria" OR "virus" OR "fungi").

Tiêu chí chọn lọc và loại trừ

- *Tiêu chí lựa chọn:* Công trình nghiên cứu gốc về cảm biến sinh học điện hóa tích hợp vật liệu nano trong phát hiện tác nhân gây bệnh. Các nghiên cứu có những thông số định lượng. Bài viết bằng tiếng Anh và có bình duyệt.

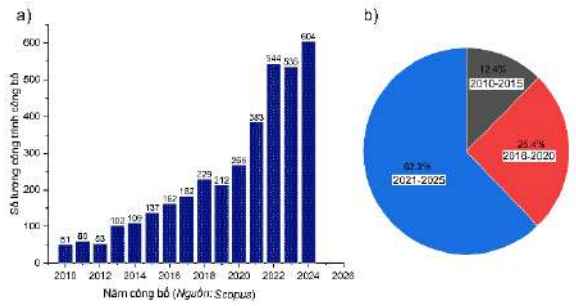
- *Tiêu chí loại trừ:* Các bài tổng quan, tóm tắt hội nghị hoặc nghiên cứu mô phỏng lý thuyết không sử dụng thực nghiệm. Cảm biến sinh học ứng dụng cho các chỉ dấu không gây bệnh.

Thu thập và phân tích dữ liệu

Dữ liệu thu thập và phân tích các khía cạnh gồm: loại vật liệu nano, loại cảm biến điện hóa, tác nhân gây bệnh được phát hiện, thông số phát hiện, bối cảnh ứng dụng, thách thức và triển vọng.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Trong tổng số 10.655 bài báo tìm được, có 4.134 nghiên cứu gốc đáp ứng tiêu chí lựa chọn. Phần lớn các nghiên cứu này được công bố trong giai đoạn từ năm 2016 đến 2025, chiếm 87,6 %. Trong đó, trong giai 5 năm trở lại đây (01/2021-7/2025), có 2.571 công trình, chiếm 62,2 % (Hình 1). Qua nguồn Scopus đã cho thấy các nhà khoa học rất quan tâm tới các vật liệu nano để tăng hiệu quả của cảm biến sinh học điện hóa.



Hình 1: Công trình về cảm biến sinh học điện hóa dựa trên vật liệu nano để phát hiện tác nhân gây bệnh từ 01/2010 -7/2025 (a). Phần trăm công bố tương ứng theo các giai đoạn khác nhau (b)

Vật liệu nano trong cảm biến điện hóa

Bảng 1 cho thấy vật liệu nano đang nhận được nhiều sự quan tâm trong cảm biến sinh học điện hóa. Các nghiên cứu nhấn mạnh đến 5 nhóm vật liệu chính: (1) hạt nano kim loại, (2) hạt nano từ tính, (3) nano oxit kim loại và bán dẫn, (4) vật liệu nano trên cơ sở carbon, (5) vật liệu lai và tổ hợp. Nhóm các vật liệu này góp phần cải thiện hiệu năng của cảm biến như tăng độ nhạy, độ chọn lọc và thời gian hồi đáp.

- *Hạt nano kim loại:* Những nghiên cứu cho thấy hạt nano vàng (AuNPs), bạc (AgNPs) và platin (PtNPs) [10-13] hoặc các nano lưỡng kim thường được sử dụng để biến tính lên bề mặt điện cực [14]. Nhờ khả năng dẫn điện vượt trội hoặc xúc tác điện hóa, giúp tăng cường động học chuyển điện tử tại giao diện điện cực - điện ly, dẫn tới khuếch đại tín hiệu dòng điện hoặc trở kháng [15, 16]. Ngoài ra, một số vật liệu có tính tương thích sinh học cao cho phép cố định phần tử nhận biết sinh học, thúc đẩy chuyển điện tích và giảm giới hạn phát hiện (LOD) [17].

- *Các hạt nano từ:* Hạt nano từ tính được sử dụng nhờ vai trò trong cả nhận biết sinh học và tăng cường tín hiệu [18]. Tính chất từ học nội tại của chúng cho phép làm giàu chọn lọc và tách mẫu đích, từ đó cải thiện độ nhạy và giảm nhiễu nền [19]. Ngoài ra, diện tích bề mặt lớn và dễ dàng biến đổi bề mặt giúp chúng trở thành lý tưởng để gắn kết với kháng thể, aptamer hoặc đầu dò acit nucleic [20].

- *Cấu trúc nano oxit kim loại và bán dẫn:* cấu trúc nano của oxit kẽm (ZnO) được ghi nhận nhờ tính chất xúc tác. Các cấu trúc dạng ống nano hoặc thanh nano ZnO có điểm đẳng điện cao, thuận lợi cho gắn enzyme hoặc kháng thể [21].

Chấm lượng tử (QDs), QDs trên cơ sở carbon hoặc bán dẫn kim loại, được sử dụng trong các cảm biến hai chế độ tích hợp cả tín hiệu quang học và điện hóa [22, 23].

- *Vật liệu nano trên cơ sở carbon*

Graphene, graphene oxide (GO) và ống nano carbon (CNTs), được sử dụng phổ biến nhờ độ linh động điện tử cao và diện tích bề mặt lớn:

+ *Graphene/GO:* Linh hoạt để cố định aptamer hoặc kháng thể cho tranzito điện trường (FET) hoặc cảm biến trở kháng [24].

+ CNTs: Loại đơn vách (SWCNTs) và đa vách (MWCNTs) đều giúp tăng cường chuyển điện tử và cho phép phát hiện DNA vi sinh vật hoặc kháng nguyên với độ nhạy cao [25].

- *Vật liệu lai và composit*

Nhiều hệ cảm biến hiện đại sử dụng vật liệu lai như AuNP-graphene, CNT-oxit kim loại hoặc composite từ tính, cho phép kết hợp đồng thời các tính chất

mong muốn như: dẫn điện cao, diện tích bề mặt lớn và khả năng chống bám sinh học (antifouling) [22, 23]. Các vật liệu composite này thường cho giới hạn phát hiện thấp hơn và hiệu năng đa chức năng cao.

Bảng 1: Vật liệu nano sử dụng trong cảm biến điện hóa để phát hiện tác nhân gây bệnh

Vật liệu nano	Ưu điểm	Tham khảo
Hạt nano kim loại (Au, Ag, Pt)	Độ dẫn điện cao, xúc tác điện hóa, dễ gắn phân tử sinh học	[12, 13, 17, 19]
Hạt nano từ	Làm giàu phân tử đích, tách từ, cải tiến bề mặt điện cực	[20]
Nano oxit kim loại và bán dẫn	Xúc tác, cố định enzyme	[26]
Cấu trúc nano trên cơ sở carbon	Diện tích bề mặt lớn, dẫn điện cao, điều biến hóa học bề mặt	[24, 25]
Vật liệu lai và composit	Tính chất hiệp lực, hỗ trợ phát hiện đa mục tiêu	[27, 28]

Chiến lược sử dụng vật liệu nano

Vật liệu nano đóng góp nhiều vai trò trong cảm biến sinh học điện hóa, việc triển khai chiến lược phù hợp có thể làm tăng đáng kể độ nhạy, độ đặc hiệu, thời gian đáp ứng và hiệu suất phân tích (Bảng 2).

- *Khuếch đại tín hiệu thông qua cấu trúc nano xúc tác điện hóa:* Gắn hạt nano kim loại hoặc nanocomposite lưỡng kim (Au-Pd, Ag-Cu,...) lên bề mặt điện cực. Bề mặt xúc tác điện hóa tăng tốc phản ứng oxy hóa - khử của các chất điện hoạt hoặc đầu dò gắn nhãn, từ đó khuếch đại tín hiệu dòng hoặc trở kháng [29].

- *Tăng diện tích bề mặt để cố định phần tử nhận biết sinh học:* Sử dụng vật liệu nano dạng 2D (graphene, MoS_2) [30, 31], dạng 1D (ống nano carbon, nanorod ZnO) [32] hoặc cấu trúc 3D [33]. Diện tích bề mặt lớn giúp cố định mật độ cao các phần tử nhận biết, làm tăng khả năng gắn kết tác nhân đích và cải thiện cường độ tín hiệu.

- *Liên kết sinh học ổn định và định hướng:* Liên kết cộng hóa trị (như: EDC/NHS trên -COOH của CNTs); gắn kết ái lực (như: streptavidin-biotin, His-tag với Ni-NTA); tự lắp ghép lớp đơn phân tử (như: liên kết thiol-Au). Bề mặt vật liệu nano được biến đổi và chức năng hóa học để cố định phân tử sinh học tại vị trí mong muốn, duy trì hoạt tính sinh học và cải thiện độ lặp lại tín hiệu [34].

- *Tăng độ chọn lọc thông qua tương tác vật liệu nano - phần tử nhận biết:* Sử dụng polymer in dấu phân tử (MIPs), hạt nano gắn lectin, hoặc hybrid aptamer - hạt nano. Chiến lược nhận diện mô phỏng sinh học và đặc hiệu phân tử giúp bắt giữ chọn lọc các epitope, glycoprotein bề mặt hoặc axit nucleic đặc trưng [35].

- *Tích hợp mảng để phát hiện đa mục tiêu:* Sử dụng vật liệu nano có thể in phun (như: AgNWs, graphene) hoặc điện cực in lưới gắn hạt nano. Các điện cực đa kênh chức năng hóa với các vật liêu khác nhau cho phép phát hiện đồng thời nhiều tác nhân gây bệnh trong một lần đo [36].

- *Làm giàu mẫu và tách từ:* Sử dụng hạt từ (như: Fe_3O_4, $CoFe_2O_4$,...) chức năng hóa với kháng thể hoặc DNA dò. Từ trường bắt tác nhân đích trước khi phát hiện bằng phương pháp điện hóa, giúp loại bỏ nhiễu nền và tăng độ nhạy [37].

- *Truyền tín hiệu thông qua nhãn nano và nanozyme:* Sử dụng nanozymes (như: MnO_2) hoặc chấm lượng tử điện hoạt (CdTe, chấm lượng tử carbon) làm nhãn trong mô hình kẹp (sandwich). Các hoạt tính xúc tác hoặc điện hóa khử của nhãn nano tạo ra tín hiệu điện hóa định lượng sau khi gắn kết với tác nhân đích [37].

Bảng 2: Kỹ thuật đo sử dụng cho các cảm biến điện hóa trên cơ sở vật liệu nano

Chiến lược	Vật liệu nano sử dụng	Kỹ thuật đo điện hóa
Khuếch đại tín hiệu	AuNPs, AgNPs, nano lưỡng kim	DPV, SWV
Tải thụ thể sinh học	Graphene, CNTs, ZnO, composit xốp	EIS, DPV
Cố định ổn định	AuNPs, SAMs, EDC/NHS	EIS, CV, DPV
Tăng cường độ chọn lọc	MIPs, Lectin-NPs, Gắn kết với aptamer	EIS
Tích hợp mảng	Graphene, điện cực in lưới	DPV, FET
Cô mẫu trước bằng từ tính	Fe_3O_4, $CoFe_2O_4$, hạt nano từ	DPV
Truyền tín hiệu	Nanozyme (MnO_2), chấm lượng tử CdTe, carbon	Dòng - thời gian, SWV

Thách thức và triển vọng

- *Thách thức:* Mặc dù cảm biến sinh học điện hóa sử dụng vật liệu nano đã đạt được nhiều bước tiến đáng

kể trong phát hiện tác nhân gây bệnh, nhưng vẫn tồn tại nhiều thách thức về mặt kỹ thuật, chuyển giao công nghệ, pháp lý và khả năng thương mại. Những rào cản này liên quan đến tính đồng nhất của vật liệu, độ bền của phần tử nhận biết sinh học, khả năng tích hợp vào hệ thống thân thiện với người dùng, độ tin cậy lâu dài, an toàn sinh học và khả năng sản xuất quy mô lớn.

- *Triển vọng:* Sự hội tụ giữa công nghệ nano, sinh học tổng hợp, điện tử linh hoạt và trí tuệ nhân tạo đang mở ra một kỷ nguyên đổi mới đột phá trong lĩnh vực cảm biến sinh học điện hóa.

KẾT LUẬN

Bài tổng quan này đã cho thấy bức tranh sơ lược về thực trạng của cảm biến sinh học điện hóa trên cơ sở vật liệu nano để phát hiện nhanh và chính xác tác nhân gây bệnh. Tuy nhiên, vẫn tồn tại những thách thức về độ tái lập, độ bền sinh học và khả năng tích hợp thiết bị. Sự kết hợp giữa công nghệ nano, trí tuệ nhân tạo và sinh học tổng hợp đang mở ra hướng phát triển các hệ thống cảm biến thông minh và phát hiện theo thời gian thực.

Lời cảm ơn: Công trình này nhận được sự hỗ trợ về kinh phí của nhóm nBIORD Lab. thuộc Đại học Phenikaa.

Tài liệu tham khảo

1. World Health Organization, (2022).
2. T. Bhattacharjya et al., Curr Opin Electrochem, 53, 101737 (2025).
3. A. Cetinkaya et al., Curr Opin Electrochem, 101738 (2025).
4. R.P. Wilkes, Veterinary Clinics of North America: Food Animal Practice 39, 165 (2023).
5. Y. Zhang et al., Microchemical Journal, 114863 (2025).
6. S. Ding et al., Chem. Commun, 60, 9513 (2024).
7. S. Rawat et al., Mater Today Commun, 48, 113334 (2025).
8. W. Jiang et al., Food Research International, 221, 117213 (2025).
9. M.H. Fakhr et al., Biosens Bioelectron, X 19, 100503 (2024).
10. A. Abbaspou et al., Biosens Bioelectron, 68, 149 (2015).
11. Q.K. Vu et al., Mater Today Commun 26, 101726 (2021).
12. R. Patel et al., Micro and Nano Engineering 21, 100231 (2023).
13. F. Li et al., Talanta 281, 126835 (2025).
14. Y. Li et al., Microchemical Journal 205, 111206 (2024).
15. P. Janicka et al., RSC Adv, 14, 6028 (2024).
16. J. Wang et al., Microchemical Journal, 169, 106581 (2021).
17. J. Huang et al., Anal Chim Acta, 913, 121 (2016).
18. B. Zhao et al., Talanta 274, 125986 (2024).
19. W. Li et al., J Hazard Mater, 457, 131823 (2023).
20. L.D. Tran et al., Materials Science and Engineering: C, 31, 477 (2011).
21. A. Ismardi et al., Microchemical Journal, 207, 112044 (2024).
22. F. Zibadi et al., Microchemical Journal, 201, 110563 (2024).
23. A.C.R. Moço et al., J. Pharm Biomed Anal, 242, 116025 (2024).
24. V.N.S. Kumaran et al., Mater Sci Semicond Process, 186, 109071 (2025).
25. P.K. Sahu et al., Chemical Engineering Journal, 521, 166635 (2025).
26. P. Sharma et al., Microchemical Journal, 212, 113474 (2025).
27. W. Hussain et al., Int J Biol Macromol, 320, 146020 (2025).
28. J. Zhang et al., Sens Actuators B Chem, 422, 136609 (2025).
29. M. Shohani et al., Int J Biol Macromol, 301, 140307 (2025).
30. N. Masurkar et al., Biosens Bioelectron, 172, 112724 (2021).
31. L. Yuwen et al., Analyst, 148, 6292 (2023).
32. W. Shao et al., ACS Appl Mater Interfaces, 13, 10321 (2021).
33. H. Huang et al., Nanoscale Res Lett, 11, 507 (2016).
34. P. Janicka et al., RSC Adv, 14, 6028 (2024).
35. M. Agar et al., Biosens Bioelectron, 272, 117136 (2025).
36. Md. A. Ali et al., Advanced Materials, 33, (2021).
37. X. Lin et al., Front Chem, 9, (2021).

CHẾ TẠO VÀ KHẢO SÁT HOẠT TÍNH XÚC TÁC PEROXIDASE CỦA MỘT SỐ NANOZYME HỆ Fe^{III} BẰNG PHƯƠNG PHÁP ĐIỆN HÓA

Nguyễn Khắc Tuấn, Dương Hoàng Anh, Trần Thị Thu Huyền, Nguyễn Thị Lan, Trần Thị Luyến, Bùi Thị Thanh Bình, Trần Vĩnh Hoàng*

Khoa Hóa học, Trường Hoá và Khoa học Sự sống, Đại học Bách khoa Hà Nội, Số 1 Đại Cồ Việt, Bạch Mai, Hà Nội

*Email: hoang.tranvinh@hust.edu.vn

Tóm tắt:

Trong nghiên cứu này, các vật liệu nanozyme trên cơ sở Fe^{III} như $FeVO_4$, $Fe_2(MoO_4)_3$, $FePO_4$, $Fe_2(WO_4)_3$ và nano Prussian blue ($Fe_7(CN)_{18}$) đã được tổng hợp và khảo sát hoạt tính xúc tác phân hủy H_2O_2 tương tự enzyme peroxidase bằng phương pháp điện hoá thông qua mô hình Michaelis - Menten và Lineweaver-Burk. Theo đó, các nanozyme được phủ lên điện cực than thủy tinh (glassy carbon - GCE) bằng phương pháp nhỏ phủ và đo trong hệ điện hoá ba điện cực bằng phương pháp quét thế tuần hoàn (cyclic voltametry - CV). Kết quả cho thấy các nanozyme $FeVO_4$, $Fe_2(MoO_4)_3$ và $Fe_2(WO_4)_3$ có hoạt tính xúc tác peroxidase mạnh hơn enzyme horseradish peroxidase (HRP) một enzyme peroxidase phổ biến nên có tiềm năng ứng dụng làm xúc tác cho các phản ứng phân huỷ H_2O_2 trong chế tạo các cảm biến, xét nghiệm y sinh, xử lý môi trường, phản ứng sinh hoá với hiệu quả xúc tác và hiệu quả kinh tế, môi trường tốt hơn HRP. Những kết quả thú vị này sẽ mở ra tiềm năng ứng dụng và đa dạng hoá hoạt tính của các nanozyme peroxidase để lựa chọn cho từng phản ứng ứng dụng thích hợp.

Từ khóa: Enzyme peroxidase, nanozyme, cảm biến điện hoá, phát hiện hydrogen peroxide.

GIỚI THIỆU

Enzyme tự nhiên đóng vai trò quan trọng trong y học, sinh học, nông nghiệp, công nghiệp, và đời sống nói chung do điều kiện phản ứng "mềm" và tính chọn lọc tuyệt vời. Tuy nhiên, enzyme dễ bị bất hoạt trong điều kiện làm việc khắc nghiệt hoặc mất dần hoạt tính xúc tác theo thời gian bảo quản. Từ 2004, các nhà nghiên cứu đã phát hiện ra một số vật liệu nano cũng có vai trò xúc tác tương tự enzyme và được gọi bằng thuật ngữ "nanozyme". Các nanzoyme về bản chất là vật liệu nano vô cơ nên chúng có thể hoạt động tốt trong điều kiện khắc nghiệt và dễ bảo quản hơn, bền hơn và ổn định hơn enzyme tự nhiên. Do nanozyme là sản phẩm chéo của nhiều lĩnh vực, bao gồm enzyme sinh học, vật liệu nano và chất xúc tác bề mặt với các đặc tính và chức năng mới một phần là do cấu trúc nano và các hiệu ứng, nên có nhiều triển vọng ứng dụng, đặc biệt là trong cảm biến sinh học, chẩn đoán hình ảnh, chẩn đoán và điều trị khối u [1-3]. Nanozyme có các đặc tính và hoạt động chức năng "mô phỏng" các enzyme peroxidase như HRP trong tự nhiên được gọi chung là peroxidase nanozyme [3-8]. Một số peroxidase-nanozyme đã được báo cáo cho thấy chúng đều có nguồn gốc từ các vật liệu nano vô cơ như các hạt nano kim loại Ag [4, 6, 7] hay các oxit kim loại chuyển tiếp như Fe_3O_4 [9, 10], $ZnFe_2O_4$ [11] hoặc dạng muối vô cơ của kim loại chuyển tiếp như α-MnSe [12], CuS [13].

Báo cáo này trình bày việc tổng hợp và đánh giá hoạt tính xúc tác peroxidase của một số hợp chất vô cơ của $Fe^{(III)}$ bằng phương pháp điện hoá. Việc lựa chọn hợp chất của $Fe^{(III)}$ vì qua các báo cáo về cấu trúc và tính chất cho thấy trong các enzyme peroxidase, các phân tử heme đóng vai trò là trung tâm hoạt động, với ion sắt (Fe^3) là tâm xúc tác của chúng [1, 2, 11-14], vì thế sử dụng hợp chất $Fe^{(III)}$ làm nanozyme peroxidase là đề xuất có cơ sở. Ngoài ra, sử dụng phương pháp điện hóa để khảo sát là một cách tiếp cận mới, đơn giản, nhanh và hiệu quả để khảo sát hoạt tính xúc tác của các nanozyme so với phương pháp UV-Vis hiện nay [1-3].

THỰC NGHIỆM

1. Tổng hợp các nanozyme hệ $Fe^{(III)}$

1.1. Tổng hợp hạt nano $FeVO_4$

$FeVO_4$ được tổng hợp từ 0,404 g $Fe(NO_3)_3.9H_2O$ và 0,1167 g NH_4VO_3 theo quy trình [15] có hiệu chỉnh. Quá trình thủy nhiệt xảy ra trong autoclave ở 180 ^oC, 16 h. Sản phẩm sau đó được lọc, rửa và sấy khô ở 80 ^oC trong 6 h, sau đó nghiền mịn thu được $FeVO_4$.

1.2. Tổng hợp vật liệu $Fe_2(MoO_4)_3$

$Fe_2(MoO_4)_3$ được tổng hợp theo [16] có điều chỉnh, theo đó, muối Fe^{III} ($Fe(NO_3)_3.9H_2O$) được dùng để tạo nanozyme $Fe_2(MoO_4)_3$ thay vì muối Fe^{II} ($FeSO_4.7H_2O$).

1.3. Tổng hợp vật liệu $Fe_2(WO_4)_3$

$Fe_2(WO_4)_3$ tổng hợp mô phỏng theo quy trình tổng hợp $FeWO_4$ [17] từ 0,9 g $Na_2WO_4.2H_2O$ và 0,3 g $FeCl_3.4H_2O$. Quá trình thủy nhiệt tiến hành ở 200 ˚C trong 24 h.

1.4. Tổng hợp vật liệu $FePO_4$

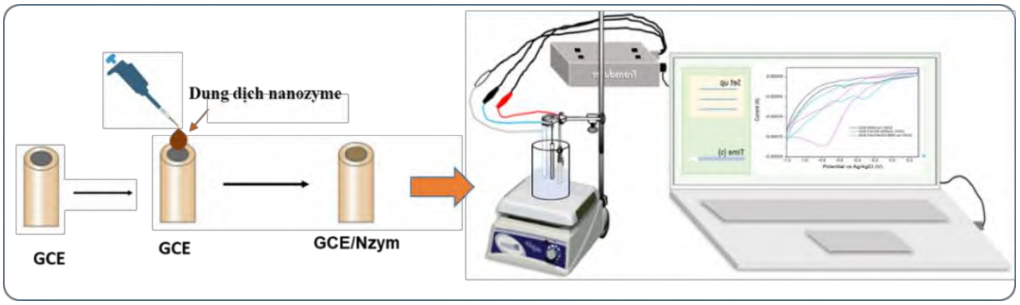
3 g $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ được thêm vào bình chứa 1,4 g CTAB (1,4 g/100 mL) và khuấy cho đến khi tan hoàn toàn. Tiếp đó 4 mL H_3PO_4 (85 %) được nhỏ dần vào dung dịch, khuấy thêm 1 h. Hỗn hợp được cho vào autoclave và thủy nhiệt ở 120 °C trong 24 giờ. Sản phẩm sau đó được lọc, rửa và sấy khô ở 80 ^oC trong 6 h, nghiền mịn thu được $FePO_4$.

1.5. Tổng hạt nano Prussian blue

Prussian blue ($Fe_7(CN)_{18}$) được tổng hợp từ nguyên liệu $Fe(NO_3)_3.9H_2O$ và $K_4[Fe(CN)_6].3H_2O$ theo báo cáo trước đây[18] với điều chỉnh bằng cách bổ sung thêm polymer polyethylene glycol (PEG) vào dung dịch $K_3[Fe(CN)_6]$ để khống chế kích thước hạt. Quá trình tiến hành ở 50 °C, 48 h.

2. Biến tính điện cực carbon thủy tinh (GCE) bằng nanozyme

Điện cực GCE được mài và rửa sạch bằng nước cất, để khô ở nhiệt độ phòng. 0,05 g nanozyme được phân tán vào 0,1 mL nước cất bằng siêu âm, sau đó bổ sung thêm 0,1 mL nafion và siêu âm trong 30 phút thu được dung dịch nanozyme. Lấy 3 µL dung dịch nanozyme nhỏ lên bề mặt điện cực GCE, để khô qua đêm ở nhiệt độ phòng thu được điện cực GCE biến tính bằng nanozyme (ký hiệu GCE/Nzym) (quy trình mô tả trên Hình 1).



Hình 1: Quy trình biến tính điện cực GCE bằng nanozyme và hệ điện hóa đánh giá hoạt tính xúc tác của các nanozyme

3. Khảo sát hoạt tính enzym peroxidase của các vật liệu

Hoạt tính peroxidase của các nanozyme được khảo sát trên hệ điện hóa ba điện cực gồm điện cực làm việc (WE) là điện cực GCE/Nzym, điện cực đối (CE) là tấm Pt, điện cực so sánh (RE) là điện cực Ag/AgCl; sử dụng hệ đo điện hoá DY2113 (Digi - Ivy, Hoa Kỳ) và phương pháp quét thế tuần hoàn (CV) trong đệm axetat với điện thế từ 0,2 V đến -1,2 V, tốc độ 50 mV/s. Cường độ dòng khử ứng với từng nồng độ H_2O_2 được thêm vào được sử dụng để xây dựng đường chuẩn và tính toán theo phương trình Michaelis - Menten (phương trình 1) và Linewearver - Burk (phương trình 2) [3, 14] như sau:

$$V = V_{max} \times \frac{[S]}{K_m + [S]} \quad (1)$$

$$\frac{1}{V} = \frac{1}{V_{max}} + \frac{K_m}{V_{max}} \times \frac{1}{[C]} \quad (2)$$

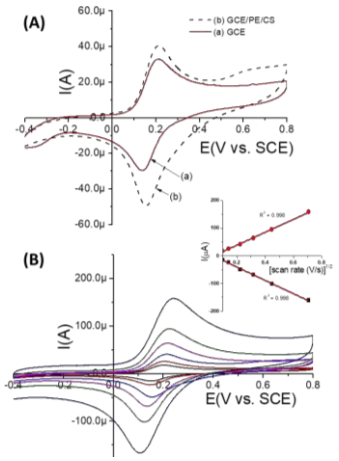
trong đó v là vận tốc ban đầu, V_{max} là vận tốc phản ứng cực đại, [S] là nồng độ chất nền và K_m là hằng số Michaelis biểu kiến. Giá trị K_m càng nhỏ thì ái lực giữa enzyme và chất nền của nó càng mạnh [1, 2, 11-14].

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

1. Tính chất điện hóa của điện GCE biến tính bằng nanozyme

Hình 2A cho thấy dòng anodic (I_{pa}) và dòng cathodic (I_{pc}) của điện cực GCE/Nzym lớn hơn so với điện cực GCE có thể là do các nanozyme với kích thước hạt nhỏ, có khả năng dẫn điện nên tạo ra diện tích hoạt động điện hóa cao hơn so với điện cực không biến tính. Ngoài ra, ΔE_p là 0,08 V và 0,06 V ứng với lần lượt của GCE và GCE/Nzym cho thấy phản ứng oxy hóa khử trên bề mặt điện cực biến tính xảy ra gần như thuận nghịch hơn so với GCE. Như vậy lớp phủ nanozyme giúp cải thiện khả năng trao đổi electron, làm cho phản ứng oxy

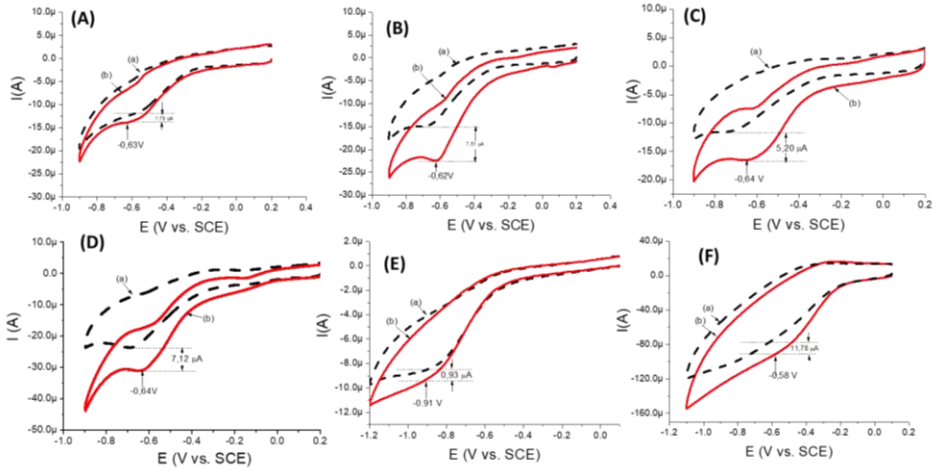
hóa-khử diễn ra dễ dàng hơn. Phổ CV của điện cực GCE/Nzym trong dung dịch 3mM $K_4[Fe(CN)_6]$ ở các tốc độ quét 0,01, 0,02, 0,05, 0,1, 0,2, 0,5 Vs^{-1} (Hình 2B) cho thấy khi tăng tốc độ quét lên thì I_{pa} và I_{pc} đều tăng tuyến tính. Quan hệ I_{pa} và I_{pc} tuyến tính với $\sqrt{v}$ (hình chèn) với hệ số xác định R^2 = 0,998 cho cả I_{pa} và I_{pc} cho thấy phản ứng oxy hóa khử trên bề mặt điện cực GCE/NZym tuân theo quy luật khuếch tán [13].



Hình 2: (A) Phổ CV của (a) GCE; (b) GCE/Nzym; (B) Phổ CV của GCE/Nzym với các tốc độ quét khác nhau. Hình chèn: đường tuyến tính I_{pa}, I_{pc} với $\sqrt{v}$

2. Khảo sát hoạt tính xúc tác của các điện cực biến tính bằng peroxidase nanozyme

Hình 3A trình bày phổ CV của điện cực GCE và hình 3B-F là các điện cực GCE/Nzym trước khi (đường a, nét đứt) và sau khi bổ sung 2 mM H_2O_2 (đường b, nét liền) cho thấy với điện cực GCE trần (Hình 3A) có peak khử ở E_p = -0,63 V ứng với quá trình phân hủy H_2O_2, tuy nhiên dòng khử khi có 2 mM H_2O_2 tăng lên không nhiều (khoảng 12,95 %). Với các điện cực GCE/Nzym khác cho thấy dòng đáp ứng khi có H_2O_2 (đường b) cũng rất khác nhau tùy vật liệu nanozyme. Cụ thể, với các nanozyme $Fe_2(MoO_4)_3$, $FeVO_4$ và $Fe_2(WO_4)_3$ cho dòng đáp ứng tăng rất mạnh, lần lượt là 49,9 %, 30,47 % và 44,21 % khi thêm 2 mM H_2O_2 trong khi các nanozyme $FePO_4$, $Fe_7(CN)_{18}$ thì dòng đáp ứng chỉ tăng 11,05 % và 14,93 % tức hiệu quả xúc tác ứng với hai nanozyme này gần như không có. Có thể việc bổ sung ion kim loại chuyển tiếp thứ hai như Mo, V, W cũng có tác động đáng kể tạo ra một cặp redox nên cũng làm tăng hoạt tính xúc tác. Với kết quả này, các vật liệu có hoạt tính peroxidase nanoyzme tốt gồm $FeMoO_4$, $FeVO_4$ và $FeWO_4$ sẽ được khảo sát tiếp.

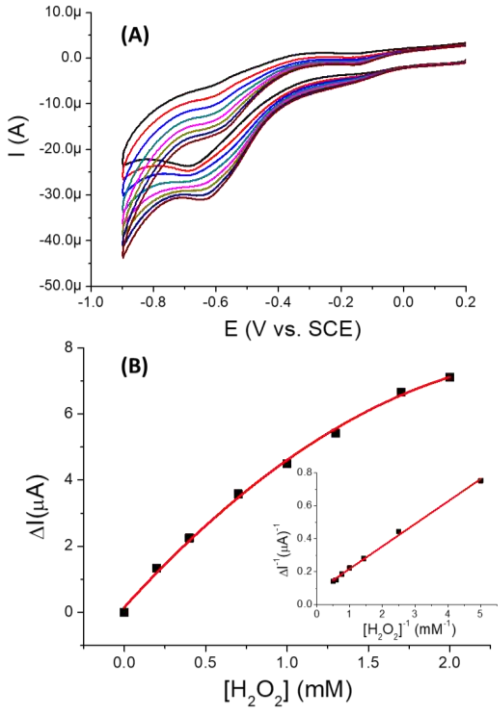


Hình 3: Phổ CV của GCE (A) và GCE biến tính bằng các nanozyme khác nhau (B-F): (B) $FeMoO_4$, (C) $FeWO_4$, (D) $FeVO_4$, (E)$FePO_4$ và (F) $Fe_7(CN)_{18}$. Điều kiện thực nghiệm: đệm ABS (pH 5) khi: (a) không có (đường nét đứt) và (b) có (đường nét liền) 2 mM H_2O_2; tốc độ quét 50 mVs^{-1}

3. Khảo sát các thông số hoạt tính xúc tác peroxidase của các nanozyme

Bảng 1: Thông số hoạt tính xúc tác của các nanozyme

Nanozyme	V_{max} (µA)	K_m (mM)
$Fe_2(MoO_4)_3$	17,67	0,117
$Fe_2(WO_4)_3$	27,87	0,326
$FeVO_4$	12,40	1,692



Hình 4: (A) phổ CV của GCE/Nzym($FeVO_4$) ghi trong đệm acetate, nồng độ H_2O_2 từ 0 mM đến 2 mM, tốc độ quét 50 mV/s; (B) đồ thị theo phương trình Michaelis - Menten và (C) đồ thị theo phương trình Lineweaver-Burk

Thông số của xúc tác enzyme theo mô hình Michaelis - Menten và Linewearver - Burk thường tiến hành theo phương pháp so màu UV-Vis [1, 2, 11-14]. Trong báo cáo này, chúng tôi đề xuất khảo sát bằng phương pháp điện hóa vì đây là kỹ thuật nhanh, tiện lợi hơn và ít thao tác hơn. Hình 4A là phổ CV của GCE/Nzym($FeVO_4$) với nồng độ H_2O_2 thêm vào khác nhau, Hình 4B là đồ thị Michaelis - Menten và Hình 4C là đồ thị Linewearver - Burk. Hình 4B cho thấy dòng khử tăng tuyến tính khi tăng nồng độ H_2O_2. Thông số K_m và V_m thu được từ kết quả fitting ở hình 4C lần lượt là 1,692 mM và 12,40 μA với hệ số xác định R^2 = 0,996 cho thấy tính phù hợp rất cao, khẳng định phương pháp điện hóa hoàn toàn có thể sử dụng để xác định các thông số động học của enzyme. Tương tự cho các vật liệu $Fe_2(MoO_4)_3$ và $Fe_2(WO_4)_3$ cho các thông số như Bảng 1, qua đó cho thấy cả ba nanozyme này đều có hoạt tính mạnh hơn horseradish peroxidase (HRP) - enzyme peroxidase phổ biến nhất với K_m = 2,3-3,0 mM [3].

KẾT LUẬN

Kết quả nghiên cứu cho thấy các nanozyme chứa Fe^{III} như $Fe_2(MoO_4)_3$, $FeVO_4$ và $Fe_2(WO_4)_3$ có hoạt tính xúc tác peroxidase rất tốt với hằng số K_m bé hơn so với Km của enzyme HRP cho thấy hoạt tính xúc tác peroxidase của chúng rất tốt. Chúng tôi cũng đã sử dụng thành công phương pháp điện hóa để khảo sát hằng số động học của các nanozyme. Các kết quả sơ bộ này sẽ mở ra các nghiên cứu ứng dụng và chuyên sâu về sử dụng các nanozyme $Fe_2(MoO_4)_3$, $FeVO_4$ và $Fe_2(WO_4)_3$ để chế tạo cảm biến điện hóa hóa học hoặc sinh học.

Lời cảm ơn: Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển khoa học và công nghệ Quốc gia (NAFOSTED) trong đề tài mã số 104.03-2021.91.

Tài liệu tham khảo

1. H. Wei et al., Chem. Soc. Rev., 42, 6060-6093 (2013).
2. J. Wu et al., Chem. Soc. Rev., 48, 1004-1076 (2019).
3. H.V. Tran et al., 650, e202400147 (2024).
4. N.D. Nguyen et al., Arabian J. Chem., 11, 453-459 (2018).
5. M. Baghayeri et al., Sens. Actuators, B, 225, 354-362 (2016).
6. H.V. Tran et al., Arabian J. Chem., 13, 6084-6091 (2020).
7. H.V. Tran et al., Mater. Chem. Phys., 293, 126912 (2023).
8. L. Jin et al., ACS Appl. Mater. Interfaces, 9, 10027-10033 (2017).
9. L. Su et al., Anal. Chem., 84, 5753-5758 (2012).
10. X. Weina et al., Electrochim. Acta, 225, 121-128 (2017).
11. T. Tian et al., Ind. Eng. Chem. Res., 54, 1171-1178 (2015).
12. L. Su et al., Biosens. Bioelectron., 63, 384-391 (2015).
13. M. Cui et al., BMEMat, 2, e12043 (2024).
14. H.B. Dunford, P. A. Jones, Peroxidases and Catalases: Biochemistry, Biophysics, Biotechnology and Physiology, John Wiley and Sons Inc. (2010).
15. Y. Yu et al., Sens. Actuators, B, 233, 162-172 (2016).
16. H. M. E. Sharkawy et al., J. Energy Storage, 54, 105272 (2022).
17. A. K. Sriraman, A.K. Tyagi, Thermochim. Acta, 406, 29-33 (2003).
18. A. M. Farah et al., Int. J. Electrochem. Sci., 7, 4302 - 4313 (2012).

TỔNG HỢP POTASSIUM SILICATE VÀ THAN SINH HỌC BẰNG PHƯƠNG PHÁP XỬ LÝ TRO TRẤU TRONG DUNG DỊCH POTASSIUM HYDROXIDE

Lê Hồn Nhiên[1,3,*], Đào Thị Băng Tâm[1,3], Nguyễn Trung Độ[1,3], Hà Thúc Chí Nhân[1,3], Vũ Năng An[1,2,3], Lê Khắc Tốp[1,2,3], Trần Thị Thanh Vân[1,3], Lê Văn Hiếu[1,2,3,]

[1]Khoa học và Công nghệ Vật liệu, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh
Số 227 Nguyễn Văn Cừ, Chợ Quán, Thành phố Hồ Chí Minh
[2]Phòng thí nghiệm Vật liệu Đa chức năng, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh
Số 227 Nguyễn Văn Cừ, Chợ Quán, Thành phố Hồ Chí Minh
[3]Đại học Quốc gia TP.Hồ Chí Minh, Thành phố Hồ Chí Minh

*Email: lhnhien@hcmus.edu.vn

Tóm tắt:

Trong xu hướng phát triển bền vững, năng lượng tái tạo từ việc đốt trấu trong lò hơi công nghiệp là một phương án hiệu quả để tận dụng nguồn trấu dồi dào tại Việt Nam. Việc tái chế tro trấu thành các sản phẩm giá trị có tính cấp thiết, hướng tới nền kinh tế tuần hoàn và thân thiện môi trường. Trong bài nghiên cứu này, tro trấu từ lò hơi được xử lý trong dung dịch potassium hydroxide, nhằm tổng hợp potassium silicate và than sinh học. So với dung dịch sodium hydroxide trong các quy trình truyền thống, việc sử dụng dung dịch potassium hydroxide mang lại các lợi ích như sau: potassium hydroxide có tính kiềm mạnh để hòa tan silica trong tro trấu, potassium hydroxide là chất hoạt hóa mạnh để sản xuất than hoạt tính, sản phẩm potassium silicate có ứng dụng quan trọng là phân bón trong nông nghiệp, quy trình sản xuất sạch và thân thiện môi trường nhờ tận dụng muối potassium trong nước thải để sản xuất phân bón kali. Than sinh học tổng hợp từ tro trấu được phân tích bằng các kỹ thuật nhiễu xạ tia X (XRD), phổ hồng ngoại (FTIR), kính hiển vi điện tử quét (SEM), phổ tán sắc năng lượng tia X (EDS), cho thấy cấu trúc carbon xốp và các hàm lượng nhỏ tinh thể silica và graphite. Than sinh học và potassium silicate đã được dùng để tổng hợp than hoạt tính và nanosilica cho nhiều ứng dụng đa dạng. Nước thải chứa potassium acetate được xử lý với tro trấu để sản xuất phân bón tro trấu kali, phân bón lá và nước tái sử dụng, dẫn đến hình thành một quy trình sản xuất sạch và năng suất cao.

Từ khóa: Tro trấu, potassium hydroxide, potassium silicate, than sinh học, phân bón.

GIỚI THIỆU

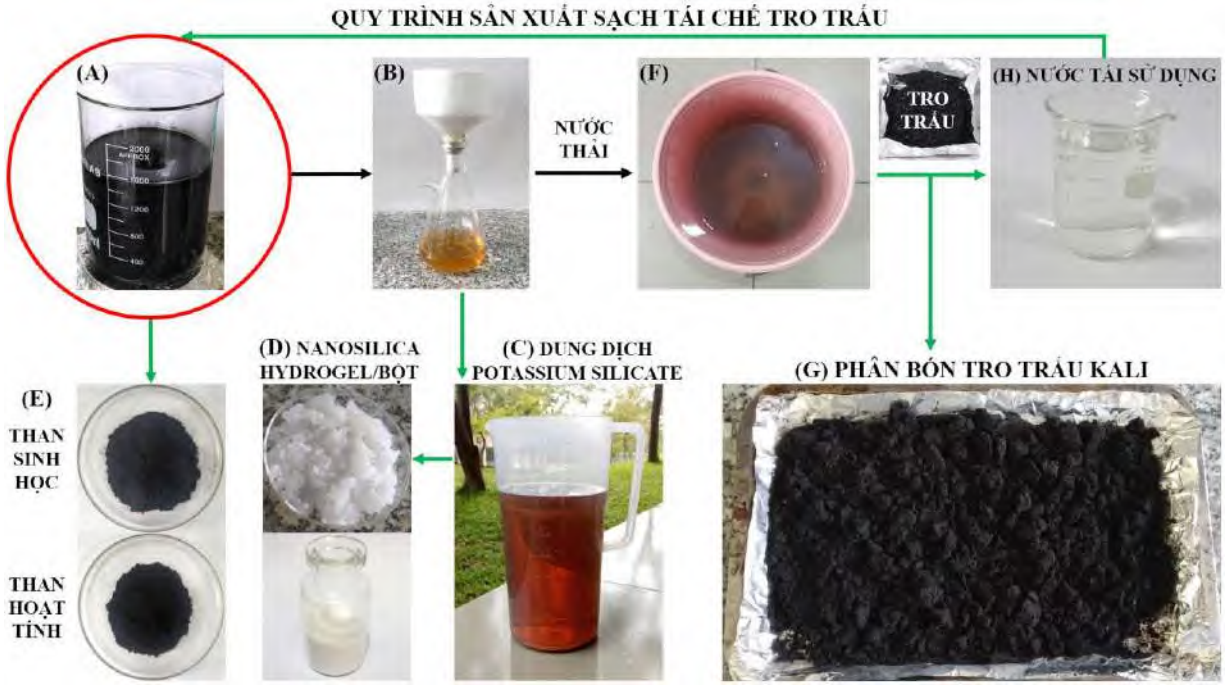
Các nhà máy nhiệt điện và lò hơi công nghiệp có thể sử dụng nguồn sinh khối vỏ trấu dồi dào tại Việt Nam để tạo ra nhiệt năng. Tro trấu thải từ lò hơi có chứa hàm lượng silica cao nên phù hợp để tổng hợp vật liệu silicate và than sinh học. Quy trình tái chế tro trấu thông thường dùng dung dịch sodium hydroxide để trích ly silica trong tro trấu, sau đó trung hòa sodium silicate bằng acid sulfuric để tạo nanosilica kết tủa. Một vấn đề quan trọng là việc xử lý nước thải chứa muối sodium sulfate hoặc nước thải có thể gây ô nhiễm môi trường. Do đó, nhóm nghiên cứu đã thiết kế quy trình tái chế tro trấu có đặc trưng là trích ly silica trong dung dịch potassium hydroxide (KOH) [1]. Quy trình có ưu điểm là đa dạng hóa sản phẩm, đạt năng suất cao và thân thiện môi trường. Sau khi phân tách dung dịch potassium silicate (K_2SiO_3) và chất rắn than carbon, dung dịch K_2SiO_3 được trung hòa bởi acid acetic tạo thành nanosilica kết tủa. Nước thải chứa muối potassium acetate được xử lý với tro trấu, tạo thành phân bón tro trấu kali và nước tái sử dụng. Quy trình sản xuất sạch và không gây ô nhiễm môi trường nhờ việc tận dụng muối potassium trong nước thải. Các sản phẩm silicate, than sinh học, phân bón kali và nước tái sử dụng đều có thể ứng dụng làm phân bón trong nông nghiệp, tận dụng hoàn toàn các hóa chất, cải thiện tính thân thiện môi trường và hiệu quả kinh tế.

Nguyên liệu potassium hydroxide được sản xuất từ mỏ khoáng sản kali và acid acetic được sản xuất từ nguồn khí thiên nhiên hoặc than đá. Tập đoàn Hóa chất Việt Nam (Vinachem) đang triển khai một dự án khai thác và chế biến muối kali (KCl) từ mỏ khoáng sản kali tại tỉnh Khăm Muộn, Lào [2]. Dự án khai thác và chế biến muối kali được tái khởi động năm 2024-2025, hướng đến tự chủ nguồn cung sản xuất phân bón kali trong nước. Vinachem dự kiến sản xuất sản phẩm đầu tiên từ dự án năm 2026. Tại Việt Nam, các mỏ kali sylvite (KCl) được tìm thấy ở khu vực Quảng Nam, Quảng Ngãi và một số khu vực Tây Nguyên. Mỏ khoáng sản kali sylvite (KCl) hoặc kali carnallite ($KMgCl_3.6H_2O$) được khai thác, nghiền mịn và tinh chế hóa học để loại các tạp chất. Sau khi tách KCl ra khỏi hỗn hợp khoáng, dung dịch KCl được chưng cất để kết tinh

các tinh thể KCl. Quá trình điện phân chuyển hóa KCl thành các hóa chất: KOH (potassium hydroxide), Cl_2 (chlorine) và H_2 (hydrogen). Sau khi điện phân, dung dịch KOH được tách ra và cô đặc thành KOH dạng vảy khan. Bên cạnh đó, công nghiệp sản xuất acid acetic từ nguồn khí thiên nhiên (methane) hoặc than đá áp dụng quy trình hai bước. Methane phản ứng với hơi nước tạo ra khí tổng hợp (CO và H_2) cho tổng hợp methanol. Tiếp theo, methanol được carbonyl hóa tạo ra acid acetic. Ngoài ra, than đá có thể được khí hóa thành khí tổng hợp (CO và H_2), sau đó được xử lý thành methanol và sau đó chuyển hóa thành acid acetic.

THỰC NGHIỆM

Khuấy trộn phân tán tro trấu nghiền mịn (12 % khối lượng) trong dung dịch KOH (8 % khối lượng) tại ~90 ^oC (Hình 1a). Lọc huyền phù qua màng lọc để phân tách dung dịch K_2SiO_3 với chất rắn than tro trấu (Hình 1b). Dung dịch K_2SiO_3 có màu vàng trong suốt (Hình 1c) được trung hòa bằng dung dịch acid acetic 15 %. Acid acetic tạo hệ dung dịch đệm trong khoảng pH 7 và tạo hạt silica kích thước nano được làm bền bởi các phối trí acetate. Dung dịch nanosilica kết tủa được lọc rửa nhiều lần bằng nước sạch, thu được các sản phẩm nanosilica kết tủa dạng hydrogel và dạng bột (Hình 1d). Chất rắn than tro trấu được lọc rửa với nước và sấy khô thành bột than sinh học, hoặc than tro trấu hấp phụ potassium silicate được xử lý hoạt hóa ở nhiệt độ cao (≥ 700 ^oC) tạo thành than hoạt tính có diện tích bề mặt lớn (Hình 1e). Nước thải từ các công đoạn lọc rửa than tro trấu và lọc rửa nanosilica được xử lý hấp phụ bằng tro trấu thô hoặc tro trấu nguyên liệu (Hình 1f). Acid sulfuric đậm đặc được dùng để điều chỉnh pH nước thải đến pH 7. Hỗn hợp nước thải để lắng và lọc qua màng, phân tách chất rắn (tro trấu kali) và nước thải đã xử lý. Tro trấu hấp phụ potassium silicate và potassium acetate trong nước thải là sản phẩm phân bón tro trấu kali (Hình 1g). Nước thải đã xử lý (Hình 1h) còn chứa một lượng potassium acetate được tái sử dụng trong quy trình tái chế hoặc tưới tiêu cây trồng nông nghiệp.



Hình 1: (A) Khuấy trộn tro trấu trong dung dịch KOH; (B) Lọc phân tách dung dịch potassium silicate và than tro trấu; (C) Dung dịch potassium silicate; (D) Các sản phẩm nanosilica (hydrogel và bột); (E) Các sản phẩm than tro trấu (than sinh học và than hoạt tính); (F) Nước thải của các quá trình lọc rửa trong quy trình; (G) Phân bón tro trấu kali; (H) Nước thải đã được xử lý thành nước tái sử dụng

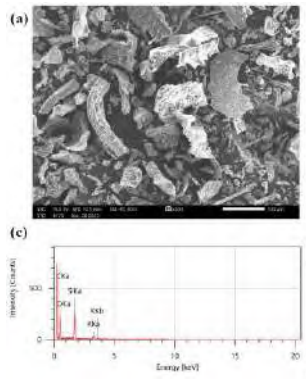
KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Quy trình tái chế bằng phương pháp KOH

Trong công đoạn trích ly silica từ tro trấu, dung dịch KOH được sử dụng thay vì dung dịch NaOH trong các quy trình khác. KOH có tính kiềm mạnh hơn NaOH, và đạt hiệu quả hoạt hóa than thành cấu trúc carbon diện tích bề mặt lớn và độ xốp vi mô. Đặc biệt, quy trình sản xuất nanosilica từ tro trấu có lượng nước thải khá lớn (hơn 25 lần khối lượng tro trấu). Việc xử lý nước thải tốn khá nhiều chi phí để đạt được chất lượng nước sạch và không gây ô nhiễm môi trường. Phương pháp tiên tiến trong

nghiên cứu này được thiết kế để xử lý hoàn toàn nước thải thành nước tái sử dụng trong sản xuất hoặc nước tái sử dụng trong nông nghiệp. Tro trấu được tận dụng để xử lý nước thải thành nước tái sử dụng, và xử lý bùn tro trấu thành phân bón kali. Điển hình, quy trình đã tái chế 200 g tro trấu lò hơi công nghiệp thành 60 g bột nanosilica, 36 g than sinh học và 120 g phân bón tro trấu kali và 5 kg nước thải không gây ô nhiễm môi trường. Nước thải sau xử lý có tổng hàm lượng chất rắn hòa tan (TDS) trong khoảng 5000-7000 ppm (TDS trung bình là 6000 ppm). Do nước thải chứa muối potassium acetate và silicate là các chất dinh dưỡng đa trung lượng rất cần thiết cho cây trồng, nước thải sau xử lý có thể được sử dụng làm phân bón lá kali silicate hoặc làm nước tưới tiêu cho cây trồng nông nghiệp. Nước với TDS ~6000 ppm cần pha loãng 20 lần đến nồng độ TDS ~300 ppm cho ứng dụng phân bón lá cho cây trồng, và cần pha loãng 60 lần đến nồng độ TDS ~100 ppm cho ứng dụng tưới nước cho cây trồng.

Phân tích nguyên liệu tro trấu và tro trấu mịn



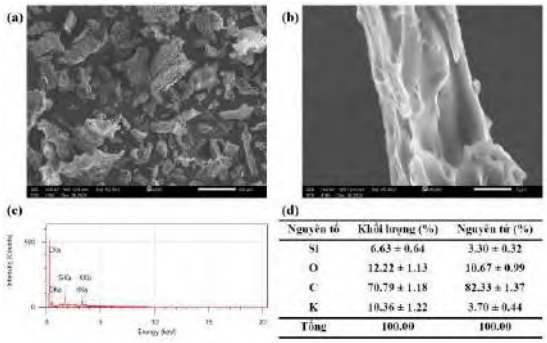
Nguyên tố	Khối lượng (%)	Nguyên tử (%)
Si	11.22 ± 0.55	5.70 ± 0.28
O	26.16 ± 1.02	23.33 ± 0.91
C	58.48 ± 0.81	69.46 ± 0.96
K	4.15 ± 0.52	1.51 ± 0.19
Tổng	100.00	100.00

Hình 2: Ảnh SEM tro trấu mịn với thanh kích thước 100 µm (a) và 5 µm (b). Phổ EDS (c) và kết quả các hàm lượng nguyên tố (d)

Hình 2a và 2b là ảnh SEM của tro trấu với thanh kích thước tương ứng là 100 µm và 5 µm. Các ảnh này cho thấy tro trấu có cấu trúc xốp, với sự hiện diện của các hạt có kích thước đến 100 µm. Cấu trúc xốp này có thể là kết quả của quá trình phân hủy nhiệt các thành phần hữu cơ trong vỏ trấu, để lại khung cấu trúc vô cơ chứa carbon và silica. Hình 2c trình bày phổ EDS, trong đó các đỉnh đặc trưng cho các nguyên tố chính như carbon (C), oxygen (O), silicon (Si) và một lượng nhỏ potassium (K). Dữ liệu định lượng từ bảng EDS (Hình 2d) cho thấy tro trấu chứa 69,46 % C, 23,33 % O, 5,70 % Si và 1,51 % K. Hàm lượng carbon cao có thể là các chất hữu cơ chưa cháy hết hoặc tích tụ carbon từ quá trình nhiệt phân.

Phân tích than sinh học và hướng ứng dụng

Hình 3 (SEM-EDS) cho thấy đặc điểm hình thái và thành phần nguyên tố của than sinh học. So với tro trấu trong Hình 2, than sinh học có cấu trúc xốp và bề mặt lỗ rỗ rõ nét hơn, thể hiện đặc trưng vật liệu có cấu trúc xốp, khả năng hấp phụ và dẫn điện tốt của than sinh học. Kết quả EDS (Hình 3c và 3d) cho thấy thành phần than sinh học gồm 82,33 % carbon, cao hơn đáng kể so với 69,46 % trong tro trấu. Hàm lượng oxygen và silicon của than sinh học lần lượt là 10,67 % và 3,30 %, thấp hơn so với tro trấu (23,33 % O và 5,70 % Si), cho thấy khoáng silica trong tro trấu đã được trích ly và làm giảm đáng kể hàm lượng silica trong than sinh học. Potassium trong than sinh học (3,70 %) cao hơn tro trấu (1,51 %), do sự hấp phụ KOH trên than sinh học khi xử lý trong dung dịch KOH.

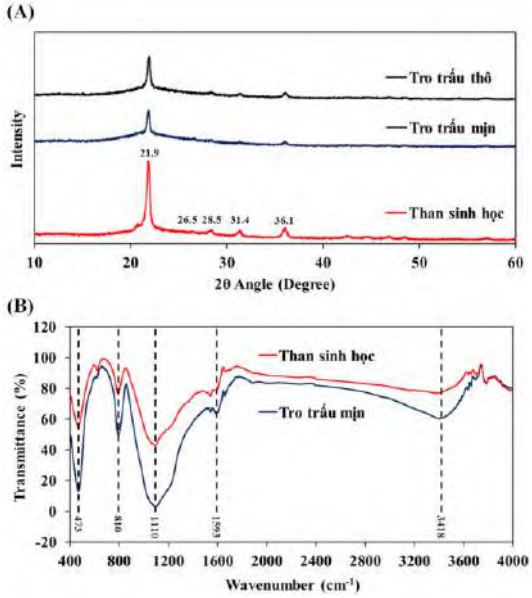


Nguyên tố	Khối lượng (%)	Nguyên tử (%)
Si	6.63 ± 0.64	3.30 ± 0.32
O	12.22 ± 1.13	10.67 ± 0.99
C	70.79 ± 1.18	82.33 ± 1.37
K	10.36 ± 1.22	3.70 ± 0.44
Tổng	100.00	100.00

Hình 3: Ảnh SEM của mẫu than sinh học với thanh kích thước 100 µm (a) và 5 µm (b). Phổ EDS (c) và hàm lượng các nguyên tố (d)

Trong Hình 4a, phổ XRD than sinh học cho thấy các đỉnh tại các góc 2θ lần lượt là 21,9^o, 26,5^o, 28,5^o, 31,4^o và 36,1^o. Đỉnh tại 26,5^o là đặc trưng cho graphite, phản ánh sự sắp xếp tương đối có trật tự của các lớp carbon. Than sinh học tạo ra ở nhiệt độ trong lò hơi (~700 ^{o}C), không đủ cao để hình thành pha graphite hoàn chỉnh nhưng vẫn tạo ra các vùng kết tinh graphite. Đỉnh nhọn tại 21,9^o đặc trưng cho cấu trúc tinh thể silica trong than sinh học. Quá trình xử lý tro trấu trong dung dịch KOH hòa tan phần lớn silica vô định hình, nhưng chưa hòa tan hoàn toàn các tinh thể silica. Trong Hình 4b, phổ FTIR của than sinh học và tro trấu cho thấy các tín hiệu tại 3418 cm^{-1}, 1593 cm^{-1}, 1110 cm^{-1}, 810 cm^{-1} và 473 cm^{-1}. Dải rộng tại 3418 cm^{-1} là dao động kéo dài của liên kết hydroxyl (-OH) của nước hấp phụ hoặc các nhóm hydroxyl bề mặt. Đỉnh tại 1593 cm^{-1} tương ứng với dao động uốn của liên kết C=C trong vòng thơm của graphite trong than sinh học. Đỉnh tại 1110 cm^{-1} liên quan đến dao động kéo dài của C-O hoặc Si-O-Si, tương ứng với các nhóm

ether và siloxane. Các đỉnh tại 810 cm^{-1} và 473 cm^{-1} liên quan đến dao động của Si-O. Phổ FTIR thể hiện các nhóm chức hydroxyl và siloxane, đồng thời thể hiện cấu trúc vòng thơm carbon của graphite.



Hình 4: Phổ XRD (A) và phổ FTIR (B) của tro trấu và than sinh học

Than sinh học có nguồn gốc từ sinh khối vỏ trấu, với cấu trúc chủ yếu là carbon và một hàm lượng silica đáng kể. Than hoạt tính từ than sinh học từ tro trấu có khả năng hấp phụ mạnh đối với các chất ô nhiễm hữu cơ và kim loại nặng. Trong công nghệ xử lý nước, than hoạt tính là vật liệu hấp phụ chi phí thấp, có hiệu quả cao trong loại bỏ chất màu, kim loại nặng và hợp chất hữu cơ. Than sinh học đóng vai trò là chất cải tạo đất và phân bón hữu cơ, giúp giữ ẩm, tăng khả năng giữ chất dinh dưỡng và cải thiện hoạt tính sinh học của đất. Than sinh học từ tro trấu còn được sử dụng như một phụ gia cho xi măng và bê tông, giúp cải thiện độ bền cơ học nhờ cấu trúc carbon và silica có thể tham gia phản ứng pozzolanic với vôi. Than sinh học có thể được xử lý để tạo ra các cấu trúc carbon nano tiên tiến như graphene [3]. Than sinh học từ tro trấu có tiềm năng chuyển hóa thành graphite sinh học ứng dụng làm vật liệu điện cực trong các thiết bị năng lượng như pin lithium-ion và siêu tụ điện [4]. Trong lĩnh vực composite, than sinh học là chất độn gia cường trong cao su và polymer, giúp cải thiện cơ tính, khả năng chống mài mòn và độ ổn định nhiệt. Than sinh học từ tro trấu có nhiều tiềm năng ứng dụng trong công nghệ vật liệu tiên tiến [5].

KẾT LUẬN

Tóm lại, quá trình đốt sinh khối vỏ trấu trong lò hơi công nghiệp tạo ra năng lượng tái tạo và tro trấu phục vụ sản xuất nanosilica. Thiết kế quy trình tiên tiến đã tái chế tro trấu thành nhiều sản phẩm đa dạng và xử lý nước thải thành nước tái sử dụng. Việc sử dụng dung dịch kiềm KOH mang lại nhiều lợi ích cho toàn bộ quá trình tái chế tro trấu. Sản phẩm dung dịch potassium silicate là tiền chất tổng hợp nanosilica, phân bón lá, phân bón đa trung lượng, phụ gia vật liệu bê tông và lớp phủ chống ăn mòn. Phân tích sản phẩm than sinh học thể hiện cấu trúc than carbon và silica tinh thể. Quy trình tận dụng tối ưu các hóa chất để đạt sản phẩm đa dạng và hiệu suất cao, bao gồm 30 % nanosilica, 18 % than sinh học và 60 % phân bón tro trấu kali so với khối lượng tro trấu đầu vào. Nước thải chứa muối potassium silicate/acetate được xử lý bằng quá trình hấp phụ trên tro trấu và công nghệ màng lọc, tạo thành sản phẩm phân bón tro trấu kali và nước tái sử dụng (nồng độ muối ~6000 ppm phù hợp với ứng dụng phân bón lá kali). Phân bón tro trấu kali chứa các chất dinh dưỡng đa trung vi lượng, chất hữu cơ và tro trấu là công thức phân bón tốt cho đất trồng và cây trồng trong xu hướng nông nghiệp xanh hiện nay. Quy trình xử lý nước thải chứa muối potassium có ưu điểm đơn giản, chi phí thấp, tăng năng suất sản phẩm và hiệu quả kinh tế, cũng như quy trình sản xuất sạch thân thiện môi trường.

Lời cảm ơn: Nghiên cứu được tài trợ bởi Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh (ĐHQG-HCM) trong khuôn khổ Đề tài mã số DS2025-18-01.

Tài liệu tham khảo

1. L.H. Nhiên et al., Tạp chí Phát triển Khoa học và Công nghệ: Khoa học Tự nhiên, 7(S1), 1-16 (2025); Đăng ký sáng chế số công báo VN 1-2021-07972; Đăng ký sáng chế số công báo VN 1-2021-07971.
2. Hội thảo khoa học về Triển khai Dự án khai thác và chế biến muối mỏ kali tại CHDCND Lào, (2025).
3. H. You et al., Small, 20, 2406669 (2024).
4. Z. Shi et al., SusMat, 3, 402-415 (2023).
5. F.E.C. Othman et al., Chemical Engineering Journal, 497, 154408 (2024).

GREEN SYNTHESIS OF ZnO/ACTIVATED CARBON DERIVED FROM *ROBUSTA* COFFEE HUSK FOR HERBICIDE REMOVAL IN WATER

Nguyen Thi Anh Thu[1], Nguyen Manh Ha[1], Nguyen Thi Thu Hang[2], Vu Minh Chau[2], Cao Phuong Anh[2], Nguyen Thi Phuong[3], Nguyen Thi Thu Huong[3], Tran Van Khanh[3], La Duc Duong[3], Le Duy Khuong[4], Nguyen Thi Hoai Phuong[2,*]

[1]Faculty of Chemical Technology, Hanoi University of Industry, 298 Cau Dien, Hanoi, Vietnam
[2]Department of Chemistry and Environment, Joint Vietnam-Russia Tropical Science and Technology Research Center, 63 Nguyen Van Huyen Street, Ha Noi, Vietnam
[3]Institute of Materials, Biology and Environment, 17 Hoang Sam Street, Ha Noi, Vietnam
[4]VNU School of Interdisciplinary Studies and Arts, 144 Xuan Thuy, Hanoi, Vietnam

*Email: hoaiphuong1978@gmail.com

Abstract:

This study presents a green synthesis of ZnO/activated carbon (ZnO/AC) nanocomposites using coffee husks, an abundant agricultural waste, as the carbon precursor. The synthesis involved two steps: chemical activation of coffee husks with HCl at high temperatures to produce high-surface-area activated carbon, followed by hydrothermal deposition of ZnO nanoparticles. Structural and morphological features were characterized using XRD, SEM, FTIR, and UV-Vis DRS. The composite exhibited a porous architecture with uniformly dispersed ZnO particles. The bandgap of ZnO/AC was reduced to ~2.71 eV compared to ~3.2 eV in pristine ZnO, indicating enhanced visible-light activity. The material's performance was evaluated through adsorption and photocatalytic degradation of chlorophenoxy herbicides under simulated sunlight. Over 90% removal efficiency was achieved after 120 minutes, and the composite maintained strong performance across five reuse cycles. This work highlights ZnO/AC as a sustainable, low-cost photocatalyst for environmental remediation and demonstrates an effective method for valorizing coffee waste within a circular economy framework.

Từ khóa: Zinc oxide (ZnO), activated carbon, photodegradation, coffee husk, herbicide.

INTRODUCTION

The increasing use of herbicides in modern agriculture has raised significant concerns regarding water contamination and its effects on ecosystems and human health [1]. Many herbicides, due to their high solubility and persistence, are challenging to remove with conventional water treatment methods [2]. Recently, nanotechnology-based solutions, particularly photocatalysis and adsorption, have garnered increasing interest due to their effectiveness and environmental compatibility [3]. Among various photocatalytic materials, zinc oxide (ZnO) has emerged as a promising candidate because of its high photoactivity, non-toxicity, and low cost [4-6]. However, its limited surface area and the rapid recombination of charge carriers restrict its efficiency in removing pollutants.

To tackle these challenges, combining ZnO with porous carbon materials like activated carbon (AC) has proven to be an effective solution. Activated carbon attracts pollutants and enhances charge separation, which improves the overall photocatalytic performance [7, 8]. At the same time, green synthesis methods are gaining traction as sustainable alternatives to traditional synthesis routes. These methods avoid the use of hazardous chemicals and reduce environmental impacts. For example, thermochemical processes can transform agricultural waste, such as coffee husks, into high-surface-area activated carbon, making it a valuable and abundant biomass resource [9, 10].

This study presents an eco-friendly synthesis of ZnO/activated carbon composites from Robusta coffee husks for herbicide removal in water. Emphasizing sustainability and performance, the material is characterized using multiple techniques and tested under simulated environmental conditions. The results demonstrate effective adsorption and photocatalytic degradation, offering a cost-effective, green solution for water purification and agricultural waste valorization.

EXPERIMENTS

Chemicals: Zinc chloride ($ZnCl_2$, 98%) and sodium hydroxide (NaOH, 96%) were obtained from Macklin (China); 2,4-dichloro-phenoxyacetic acid (2,4-D, 99.5%) from Chem Service (USA); and

hydrochloric acid (HCl, 37%) from Merck (Germany).

Preparation of activated carbon and *Terminalia catappa* extract: *Robusta* coffee husks from Dak Lak, Vietnam, were cleaned, sun-dried, and soaked in HCl, then pyrolyzed at 900 °C for 1 hour under argon flow (100 sccm, 10 °C/min) to produce activated carbon (AC). Dried *Terminalia catappa* leaves (50 g) were ultrasonically extracted in 1 L of 30:70 ethanol–water, heated at 60 °C for 2 hours, and filtered for use as a green reducing and stabilizing agent.

Synthesis of ZnO/AC composite: 0.1 g of AC was dispersed in 100 mL of 0.05 M $ZnCl_2$ and sonicated for 30 min. A mixture of 50 mL *Terminalia catappa* extract and 1 mL of 10 M NaOH was added dropwise. The solution was heated at 80 °C for 2 hours, then filtered, washed, and calcined anaerobically for 4 hours.

Characterization: The composite was characterized using XRD, SEM, FTIR, and UV-Vis DRS to examine its structural, morphological, chemical, and optical properties.

Photocatalytic chlorophenoxy herbicide degradation: ZnO/BAC nanocomposite was exposed to 20 mL of 2,4-D solution in a transparent glass tube in each experiment. ZnO/AC nanocomposite was tested at 1.0 g/L. The 2,4-D solution concentration was 2.5–12.5 mg/L. Dark adsorption took 2 hours, and glass tubes horizontally and parallel to the irradiation source held 2,4-D solution 40cm from the Xenon light. Constant temperature was maintained using convection fans in the lighting chamber to prevent heat buildup from prolonged light exposure. The 2,4-D solution was removed from the mixture and measured with a UV-Vis DV-8200 (Drawell) after a predetermined period. To calculate 2,4-D concentration, apply the equation: C = 9.1877*Abs – 0.0891 (R^2 = 0.996), where C = mg/L solution concentration and Abs = light absorption intensity at λ = 201 nm.

2,4-D degrading efficiency using ZnO/AC nanocomposite:

$$H(\%) = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} x100\% \qquad (1)$$

RESULTS AND DISCUSSION

The SEM image of the ZnO/activated carbon (ZnO/AC) composite in Figure 1 shows that the activated carbon has a rough surface with many holes, and the ZnO nanoparticles are evenly spread on it. The activated carbon, made from Robusta coffee husks, has a rough surface and many holes, which creates a large area for the nanoparticles to stick to. ZnO particles look like bright, almost round, tiny balls, and some group together along the walls of the pores, indicating a strong connection between ZnO and the carbon structure. The particle sizes are generally in the nanometer range, indicating successful green synthesis and controlled growth. This shape improves both the ability to attract substances and the performance in breaking down pollutants by creating more active areas and helping charges move efficiently. The close connection between ZnO and the carbon surface is likely to lower the chances of electron-hole recombination, which helps the composite work better in removing herbicides from water.

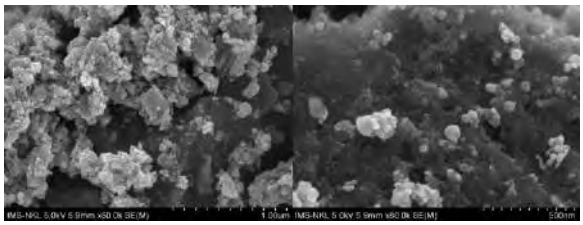


Figure 1: SEM images of ZnO/AC: x 50k (left) and x 80k (right).

In Figure 2, the ZnO/AC composite's XRD pattern (a) shows hexagonal wurtzite peaks at angles of 31.7°, 34.4°, 36.2°, 47.5°, 56.6°, 62.8°, and 68.0°, which correspond to the (100), (002), (101), (102), (110), (103), and (112) planes, respectively. Sharp peaks indicate ZnO nanoparticle production and crystallinity. A faint peak suggests the presence of $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$, likely generated from residual chloride from the $ZnCl_2$ precursor under gentle heating or low-oxygen conditions. The absence of a definite peak in the XRD pattern for activated carbon, often a broad bump at 2θ = 22°, indicates amorphous and low crystallinity. The The sharper and more powerful peaks of crystalline ZnO generally overpower this diffuse signal in ZnO/AC composites, making its detection difficult. In the FTIR spectrum (b), a broad absorption band at 3400 cm^{-1} is caused by stretching vibrations of –OH groups on the surface and associated water. Peaks at 1580-1600 cm^{-1} indicate C=C stretching in aromatic rings, typical of activated carbon. A band at 500 cm^{-1} confirms Zn–O stretching vibrations, confirming ZnO presence in the composite. These characteristics confirm ZnO's incorporation onto activated carbon.

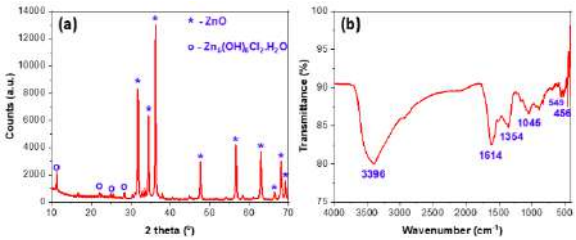


Figure 2: XRD pattern (a) and FTIR spectroscopy (b) of ZnO/AC.

Figure 3a displays the energy bandgap (Eg) of the ZnO/AC composite, calculated using the Tauc plot from UV-Vis DRS data. The plot of αhν versus photon energy $(hν)^2$ indicates a direct bandgap transition. By extrapolating the linear region to the x-axis, the bandgap energy of ZnO/AC is determined to be approximately 2.71 eV, which is slightly lower than that of pristine ZnO (~3.2 eV). This bandgap narrowing can be attributed to the integration of activated carbon, which introduces localized states and enhances visible light absorption. Such a modification is beneficial for photocatalytic activity under solar irradiation. Figure 3b shows that ZnO/AC has a zeta potential of -25.3 mV, which means it has a strong negative charge on its surface. This strong negative charge helps attract positively charged pollutants, making it better at capturing them in water. The stable dispersion and surface charge characteristics of ZnO/AC are essential for maintaining catalytic activity and interaction with contaminants across a broad pH range. Overall, the smaller bandgap and strong surface charge indicate that ZnO/AC is ideal for photocatalytic and adsorption uses when exposed to visible light.

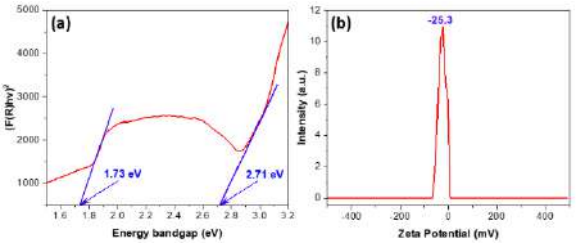


Figure 3: Tauc plot (a) and Zeta Potential (b) of ZnO/AC.

Figure 4 shows the UV-Vis spectra and photo-degradation efficiency of 2,4-D using ZnO/AC. The absorption peak at 200–230 nm gradually decreases from 0 to 150 minutes, indicating the breakdown of 2,4-D's aromatic and carboxylic groups under irradiation. The concentration of 2,4-D drops from ~6.7 to <1 mg/L, while removal efficiency increases rapidly in the first 60 minutes and levels off at ~90–95% by 150 minutes. This suggests a fast initial degradation phase followed by a slower stage due to active site saturation. The strong performance is attributed to ZnO/AC's enhanced light absorption, efficient charge separation, and high adsorption capacity, confirming its potential for removing chlorinated herbicides from wastewater.

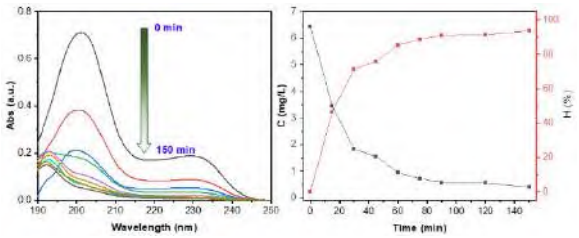


Figure 4: UV-Vis spectroscopy of 2,4-D solution (a) and photodegradation efficiency (b) vs irradiation time (b) on ZnO/AC.

Figure 6 shows the kinetic modeling of 2,4-D photodegradation on ZnO/AC using pseudo-first-order and pseudo-second-order models. The pseudo-first-order plot (a) gives a rate constant $k_1 = 0.04042$ min^{-1} with $R^2 = 0.87285$ indicating a moderate fit. In contrast, the pseudo-second-order model (b) fits the data better with $k_2 = 4.15\times10^{-3}$ $g\cdot mg^{-1}\cdot min^{-1}$ and a higher $R^2 = 0.97399$, signifying a superior fit. This suggests that the degradation follows pseudo-second-order kinetics, dominated by chemisorption involving electron sharing or valence forces. The stronger fit also implies the role of surface-active sites and intermediate interactions in enhancing photocatalytic efficiency.

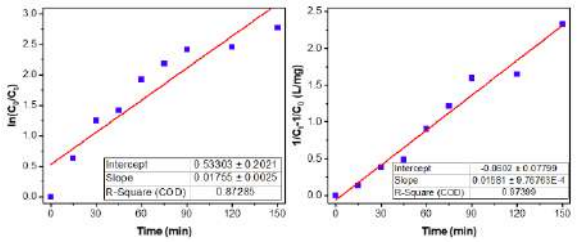


Figure 5: The first-pseudo order (a) and second-pseudo order (b) models of 2,4 - D photodegradation on ZnO/AC.

Figure 6 shows that the ZnO/AC nanocomposite retains good reusability for 2,4-D photodegradation under simulated sunlight. Degradation efficiency drops from 93.76% in the first cycle to 79.53% after five cycles. This decline may result from ZnO nanoparticle leaching or agglomeration, reducing active sites, and the saturation of the activated carbon surface. Additionally, accumulation of organic byproducts may hinder light absorption and active site availability. Despite the gradual efficiency loss, the composite remains effective

after multiple uses, highlighting its potential for wastewater treatment. Periodic regeneration or surface modification may be required to sustain long-term performance and maintain high degradation efficiency.

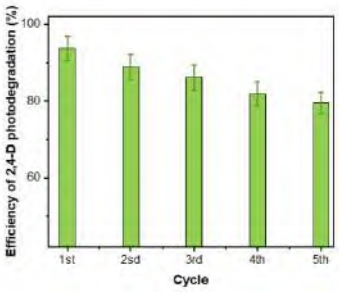


Figure 6: Reusability of ZnO/AC nanocomposite for 2,4-D degradation under simulated sunlight.

CONCLUSION

This study developed a green ZnO/activated carbon (ZnO/AC) composite using Robusta coffee husks and Terminalia catappa extract. Characterization confirmed a porous structure with well-dispersed ZnO and a bandgap suitable for visible-light photocatalysis. The composite achieved over 90% degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) under simulated sunlight in 150 minutes. Kinetic analysis indicated a better fit to the pseudo-second-order model, suggesting chemisorption-driven degradation. The material retained good performance over five cycles, with slight efficiency loss due to ZnO leaching and surface fouling. This work demonstrates an eco-friendly and cost-effective solution for herbicide removal, adding value to agricultural waste and supporting sustainable water treatment technologies.

Acknowledgement: This research was financed by the NAFOSTED under grant code NCUD.01-2024.15 and conducted at the Joint Vietnam-Russia Tropical Science and Technology Research Center.

Tài liệu tham khảo

1. A. Parven, I. Md Meftaul, K. Venkateswarlu, International Journal of Environmental Science and Technology, 22, 2, 1181-1202 (2025).
2. Iman A. Saleh, Nabil Zouari, A. Mohammad, Environmental Technology Innovation, 19, 101026 (2020).
3. Ramu Boddepalli, Thirumala Rao Gurugubelli, V.S. Bhagavan Netheti, S. Yusub, Mohan Rao Tamtam, Ravindranadh Koutavarapu and Lalitha Saranya, Environmental Research, 254, 119163 (2024).
4. Yanan Liu, Ruixia Wang, Zhengkun Yang, Hong Du, Yifan Jiang, Congcong Shen, Kuang Liang, Anwu, Chinese Journal of Catalysis, 36, 12, 2135-2144 (2015).
5. Asma El Golli, Murilo Fendrich, Nicola Bazzanella, Chérif Dridi, Antonio Miotello, Michele, Journal of Environmental Management, 286, 112226 (2021).
6. Alishay Baig, Mohsin Siddique, Sandeep, Catalysts, 15, 2, 100 (2025).
7. Chinna Bathula, Iqra Rabani, Sankar Sekar, Hae-Kyung Youi, Ji-Yeon Choy, Abhijit Kadam, Nabeen K Shretha, Young-Soo Seo, Hyun-Seok, Ceramics International, 47, 6, 8732-8739 (2021).
8. Abu Saad Ansari, Griszha Azzahra, Fairuz Gianirfan Nugroho, Momin M Mujtaba, Abu Talha Aqueel, Catalysts, 15, 2, 134 (2025).
9. Maryam Afshar, Saeed Mofatteh, Results in Engineering, 23, 102433 (2024).
10. Sudipta Ramola, Tarun Belwal, Rajeev Kumar, Srivastava, Handbook of Nanomaterials and Nanocomposites for Energy and Environmental Applications, 1065-1080 (2021).

CẢM BIẾN SERS TRÊN NỀN VẬT LIỆU Fe_3O_4@C@Ag PHÁT HIỆN SIÊU NHẠY, TIN CẬY CAO THUỐC NHUỘM XANH METHYLENE

Đặng Thị Hạnh Trang[1,2,*], Ngô Thị Loan[1,2], Mai Quân Đoàn[1], Phạm Anh Tuấn[3], Lê Anh Tuấn[1]

[1]Viện Nghiên cứu Nano, Trường Kỹ thuật Phenikaa, Đại học Phenikaa, Nguyễn Trác, Dương Nội, Hà Nội
[2]Khoa Khoa học và Kỹ thuật Vật liệu, Trường Kỹ thuật Phenikaa, Đại học Phenikaa, Nguyễn Trác, Dương Nội, Hà Nội
[3]Khoa Công nghệ Sinh học, Hoá học và Kỹ thuật Môi trường, Trường Kỹ thuật Phenikaa, Đại học Phenikaa, Nguyễn Trác, Dương Nội, Hà Nội

*Email: trang.dangthihanh@phenikaa-uni.edu.vn

Tóm tắt:

Ô nhiễm nguồn nước sinh hoạt do các chất hữu cơ độc hại, đặc biệt là các thuốc nhuộm công nghiệp như xanh methylene đang là mối quan tâm và lo ngại lớn bởi ảnh hưởng rất tiêu cực của chúng đến sức khỏe cộng đồng. Việc phát hiện nhanh, chính xác và tin cậy các hợp chất hữu cơ này trong các nguồn nước sinh hoạt như nước máy là quan trọng và đang nhận được sự quan tâm to lớn. Cảm biến tăng cường tán xạ Raman bề mặt (SERS) nổi lên như một công cụ hiệu quả để phát hiện dư lượng chất hữu cơ độc hại trong môi trường nước nhờ những ưu điểm vượt trội như siêu nhạy, mang thông tin định danh và nhanh chóng. Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã phát triển thành công cấu trúc nano tổ hợp Fe_3O_4@C@Ag ứng dụng trong cảm biến SERS với khả năng phát hiện siêu nhạy và tin cậy cao một chất màu hữu cơ điển hình là xanh methylene (MB) trong nước máy. Nhờ khả năng hấp phụ cao của lớp lõi là Fe_3O_4@C và tính chất plasmon mạnh mẽ của lớp vỏ Ag, cấu trúc Fe_3O_4@C@Ag đạt được khả năng phát hiện MB đạt tới mức siêu nhạy là 10^{-11} M. Bên cạnh đó, đế SERS dựa trên cấu trúc Fe_3O_4@C@Ag thể hiện độ tin cậy cao trong khả năng phát hiện MB khi đạt giá trị RSD đối với độ lặp lại và độ tái lặp dưới 20 %. Thí nghiệm trong môi trường mẫu thực là nước máy cũng cho thấy hiệu quả cao trong phát hiện và định lượng hàm lượng MB với giá trị độ chụm (recovery) tốt. Nền tảng cảm biến SERS dựa trên cấu trúc nano tổ hợp Fe_3O_4@C@Ag cho thấy tiềm năng ứng dụng cao trong việc giám sát ô nhiễm các chất hữu cơ độc hại trong nguồn nước.

Từ khóa: Fe_3O_4@C@Ag, SERS, xanh methylen.

GIỚI THIỆU

Kể từ khi được phát hiện vào năm 1974 bởi Fleischmann và cộng sự (1), cảm biến tăng cường tán xạ Raman bề mặt (SERS) đến nay đã có những bước phát triển mạnh mẽ. Được biết đến là một phương pháp phân tích với nhiều ưu điểm nổi trội như mang thông tin định danh của phân tử thông qua các dao động đặc trưng, độ nhạy đến mức đơn phân tử, nhanh chóng và không phá hủy mẫu, cảm biến SERS đã và đang được ứng dụng rộng dãi trong nhiều lĩnh vực quan trọng như: chuẩn đoán sớm, an toàn thực phẩm và kiểm soát chất lượng môi trường [2, 3].

Với việc dân số ngày càng gia tăng, các hoạt động công nghiệp ngày càng được đẩy mạnh, vấn đề ô nhiễm môi trường đặc biệt là ô nhiễm môi trường nước đang trở thành vấn đề nan giải trên toàn cầu (4). Một trong những nguyên nhân chính gây ra ô nhiễm nguồn nước đó là ngành công nghiệp dệt may, ước tính mỗi năm có khoảng 50.000 tấn của hơn 10.000 loại phẩm nhuộm được thải ra ngoài môi trường và đi vào trong nguồn nước, trong đó chiếm một nửa là các phẩm nhuộm gốc azo, với đại diện là phân tử xanh methylene (MB) gây hại cho sức khỏe con người [5-7]. Chính vì vậy, việc phát hiện nhanh, chính xác và tin cậy các hợp chất hữu cơ này trong các nguồn nước là quan trọng và đang nhận được sự quan tâm to lớn.

Cảm biến SERS dựa trên tính chất cộng hưởng plasmon bề mặt của các vật liệu nano kim loại quý như Au, Ag, Cu có khả năng tăng cường mạnh mẽ tín hiệu Raman của các phân tử nằm gần vùng bề mặt của các vật liệu này thông qua hai cơ chế chính là tăng cường trường điện từ (EM) và tăng cường hóa học (CM) [8]. Trong số đó, vật liệu nano Ag được sử dụng rộng rãi trong SERS với ưu điểm là đặc tính plasmon mạnh, chi phí hợp lý và quy trình chế tạo đơn giản [9]. Tuy nhiên, khả năng hấp phụ các phân tử chất phân tích của vật liệu nano Ag để đưa các phân tử mục tiêu này vào vùng hoạt động SERS là khó khăn bởi ái lực điện tử bề mặt thấp của Ag. Điều này hạn chế khả năng phát hiện các phân tử đến mức siêu nhạy của vật liệu Ag. Trong các năm gần đây, các vật liệu tổ hợp dựa trên nano Ag nhận được sự quan tâm và phát triển mạnh mẽ [10, 11]. Sự kết hợp đặc tính plasmon của Ag với các vật

liệu có tính chất hấp phụ cao giúp cấu trúc tạo thành có khả năng hấp phụ các phân tử chất phân tích vào các vùng có sự tăng cường SERS cao do Ag tạo ra. Trong nghiên cứu này, chúng tôi phát triển cấu trúc nano tổ hợp Fe_3O_4@C@Ag ứng dụng trong cảm biến SERS phát hiện chất màu hữu cơ điển hình là xanh methylen. Nhờ khả năng hấp phụ cao của lớp lõi là Fe_3O_4@C và tính chất plasmon mạnh mẽ của lớp vỏ Ag, cấu trúc Fe_3O_4@C@Ag được kỳ vọng phát hiện phân tử mục tiêu là xanh methylene một cách hiệu quả.

THỰC NGHIỆM

Hóa chất: Ferrocen ($Fe(C_5H_5)_2$), dung dịch hydro peroxit (H_2O_2 30 %), bạc nitrat ($AgNO_3$), natri borohydride ($NaBH_4$), ethanol (C_2H_5OH), aceton (C_3H_6O), xanh methylene ($C_{16}H_{18}N_3SCl$). Nước cất hai lần được sử dụng trong suốt quá trình thí nghiệm.

Cấu trúc vật liệu Fe_3O_4@C@Ag được chuẩn bị thông qua 2 bước: thủy nhiệt chế tạo cấu trúc lõi - vỏ Fe_3O_4@C và khử hóa học tạo cấu trúc vật liệu Fe_3O_4@C@Ag. Vật liệu Fe_3O_4@C được chế tạo đi từ tiền chất Ferrocen ($Fe(C_5H_5)_2$) với khối lượng 0,8g phân tán đều trong 30 mL dung dịch aceton (C_3H_6O) bằng cách khuấy từ trong 15 phút. Thêm từ từ 5 mL dung dịch hydro peroxit (H_2O_2) và tiếp tục khuấy trong 30 phút. Hỗn hợp được chuyển vào bình thủy nhiệt lõi Teflon và tiến hành thủy nhiệt điều kiện 200 ^oC trong 20 h. Sau thủy nhiệt, vật liệu thu được lọc rửa ly tâm 3 lần bằng dung dịch aceton và sấy khô ở 60 ^oC.

Với phương pháp khử hóa học thông qua bạc nitrat ($AgNO_3$) và natri borohydride ($NaBH_4$) sẽ thu được lớp Ag trong cấu trúc vật liệu Fe_3O_4@C@Ag. 50 mg vật liệu Fe_3O_4@C được phân tán đều trong 100 mL nước cất bằng cách rung siêu âm. Thêm 50 mg $AgNO_3$ và khuấy hỗn hợp trong 1 h, sau đó thêm từ từ dung dịch $NaBH_4$ được chuẩn bị bằng cách phân tán 23 mg trong 10 mL nước cất. Lúc này, quá trình khử diễn ra để tạo thành cấu trúc vật liệu Fe_3O_4@C@Ag. Cuối cùng, vật liệu được lọc rửa ly tâm 3 lần bằng dung dịch aceton và sấy khô ở điều kiện 60 ^oC trong 2 h.

Vật liệu Fe_3O_4@C thu được có dạng hình cầu với đường kính trung bình là 480 nm, bề mặt vật liệu phủ một lớp vỏ thô là lớp Cacbon được chứng minh thông qua phổ EDX, lớp phủ này sẽ tạo điều kiện cho ion Ag^+ hấp phụ lên bề mặt vật liệu và tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình hình thành cấu trúc vật liệu Fe_3O_4@C@Ag, đồng thời nó cũng giúp việc giảm kết tụ do tính chất từ của Fe_3O_4. Đối với cấu trúc Fe_3O_4@C@Ag đường kính trung bình xác định được là 610 nm, có tăng hơn so với vật liệu Fe_3O_4@C được đề cập trước đó và quan sát được một lớp hạt nano Ag bao phủ xung quanh Fe_3O_4@C, các hạt nano Ag này là "chìa khóa" chính của quá trình tăng cường tán xạ Raman bề mặt. Các kết quả trên đã được trình bày chi tiết trong nghiên cứu trước đó của chúng tôi [12].

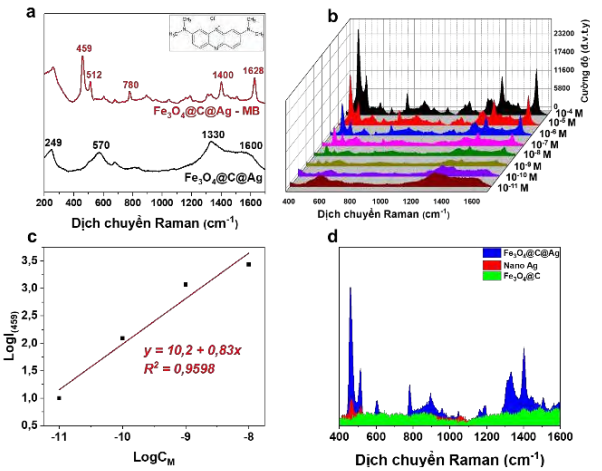
Chuẩn bị đế SERS: Các đế nền nhôm với kích thước 1 cm × 1 cm × 0,1 cm được chuẩn bị và tạo vùng diện tích làm việc của cảm biến với đường kính là 0,2 cm. Các đế được làm sạch bằng dung dịch ethanol và để khô ở nhiệt độ phòng. Chất nền Fe_3O_4@C@Ag được chuẩn bị với hàm lượng 1 mg/mL và lắng đọng lên trên đế nhôm bằng cách nhỏ giọt và sấy khô ở nhiệt độ phòng để đảm bảo quá trình bay hơi là tự nhiên và không ảnh hưởng tới độ đồng đều của vật liệu ở trên đế. Lặp lại quá trình này đối với tất cả các đế nền SERS.

Chất phân tích xanh methylene được chuẩn bị ở nhiều nồng độ khác nhau từ 10^{-4} M tới 10^{-11} M. Đối với mỗi phép đo, chất phân tích được nhỏ trực tiếp lên trên đế nền SERS đã được chuẩn bị từ trước và sấy khô ở nhiệt độ phòng. Phổ SERS được thu trên thiết bị quang phổ Raman MacroRaman™ (Horiba) với bước sóng laser 785 nm.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Kết quả cảm biến SERS xác định trên mẫu nước chuẩn

Phổ Raman của đế nền SERS có và không có sự có mặt của phân tử MB được đưa ra nhằm khảo sát khả năng hoạt động của cảm biến đối với MB (Hình 1a). Phổ đế nền cho thấy có hai vùng đỉnh rộng tại vị trí 1330 cm^{-1} và 1600 cm^{-1} liên quan đến các đỉnh đặc trưng cho dải D và dải G. Dải D đặc trưng chocác vùng khuyết tật và vô định hình trong cấu trúc Cacbon trong khi dải G biểu thị dao động kéo dãn trong mặt phẳng các miền tinh thể nhỏ của vật liệu Cacbon [13]. Thêm vào đó, hai đỉnh tại 249 cm^{-1} và 570 cm^{-1} đặc trưng cho các chế độ dao động của Fe_3O_4. Khi có mặt chất phân tích MB, các đỉnh đặc trưng của chất phân tích xuất hiện tương ứng với các kiểu dao động đặc trưng của phân tử MB và được đề cập tới trong Bảng 1.



Hình 1: Phổ Raman so sánh giữa đế nền và đế SERS của vật liệu Fe_3O_4@C@Ag (a), phổ SERS của MB trên vật liệu Fe_3O_4@C@Ag với phạm vi nồng độ từ 10^{-4} đến 10^{-11} M (b), đồ thị logarit giữa cường độ và nồng độ MB tại đỉnh 459 cm^{-1} (c), so sánh cường độ SERS trên vật liệu Fe_3O_4@C@Ag, nano Ag và Fe_3O_4@C ở nồng độ MB 10^{-6} M (d)

Bảng 1: Các đỉnh đặc trưng Raman của phân tử xanh methylene [14]

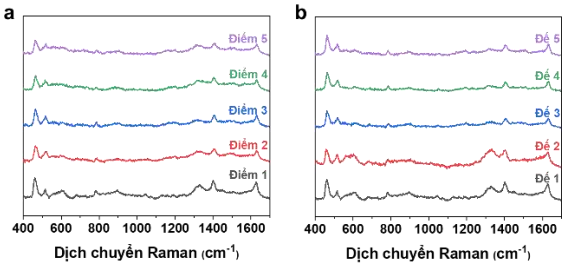
Dịch chuyển Raman (cm^{-1})	Kiểu dao động
459	Dao động biến dạng khung C-N-C
512	Dao động biến dạng khung C-N-C
780	Dao động uốn trong mặt phẳng của C-H
1400	Dao động kéo giãn đối xứng C-N
1628	Dao động kéo giãn vòng C-C

Hiệu quả cảm biến SERS sử dụng cấu trúc vật liệu Fe_3O_4@C@Ag được trình bày tại Hình 1b với phạm vi nồng độ từ 10^{-4} đến 10^{-11} M. Khi nồng độ MB trong dung dịch giảm thì cường độ tín hiệu cảm biến SERS cũng giảm theo, tuy nhiên ở các nồng độ thấp vẫn có thể quan sát các đỉnh một cách sắc nét và rõ ràng. Khi đạt tới nồng độ 10^{-11} M các đỉnh chất phân tích hoàn toàn biến mất và các đỉnh đặc trưng của vật liệu đã được đề cập ở trên xuất hiện. Mối quan hệ tuyến tính theo hàm logarit giữa cường độ và nồng độ chất phân tích MB được thể hiện trong Hình 1c. Kết quả cho thấy khả năng phát hiện MB với phạm vi tuyến tính rộng trong khoảng nồng độ từ 10^{-8} tới 10^{-11} M và được biểu diễn thông qua phương trình y = 10,2 + 0,83x (R^2 = 0,9598). Giới hạn phát hiện (LOD) được tính toán theo công thức sau [15]:

$$LOD = 10^{\left(\frac{Ytrung\ bình+3SD}{Ytrung\ bình}A\right)/B}$$

Dựa theo công thức trên, giá trị LOD được tính toán và đạt tới $1{,}05\times10^{-11}$ M. Điều này chứng tỏ cấu trúc vật liệu Fe_3O_4@C@Ag sở hữu hiệu quả cảm biến phát hiện MB siêu nhạy. Để chứng minh thêm về tính siêu nhạy cũng như độ tin cậy cao của cấu trúc vật liệu Fe_3O_4@C@Ag thì một phổ đối sánh về tín hiệu SERS ở cùng một nồng độ MB 10^{-6} M giữa 3 vật liệu đã được đưa ra (Hình 1d). Vật liệu Fe_3O_4@C@Ag cho hiệu quả cảm biến SERS vượt trội hơn so với các chất nền khác như Fe_3O_4@C hay nano Ag. Nguyên nhân là do trong cấu trúc Fe_3O_4@C@Ag, bề mặt của Fe_3O_4@C được lắng đọng đồng đều các hạt nano Ag, tạo thành các khoảng trống giữa các hạt phân bố đều xung quanh các quả cầu Fe_3O_4@C. Điều này tạo ra một mạng lưới ba chiều dày đặc các "điểm nóng" bên trong cấu trúc Fe_3O_4@C@Ag giúp tín hiệu SERS được tăng cường [12].

Độ tin cậy của cảm biến được chứng minh qua hai thông số: độ lặp lại và độ tái lặp ở cùng nồng độ MB 10^{-8} M (Hình 2). Độ lặp lại được xác định bằng cường độ tín hiệu năm điểm trên cùng một đế SERS và độ tái lặp được xác định bằng cường độ tín hiệu của năm đế SERS được chế tạo qua 5 lần khác nhau. Kết quả cho thấy cảm biến có độ tin cậy cao với giá trị sai số tương đối (RSD) của độ lặp lại và độ tái lặp là 12,28 % và 9,67 % tại đỉnh 459 cm^{-1}.

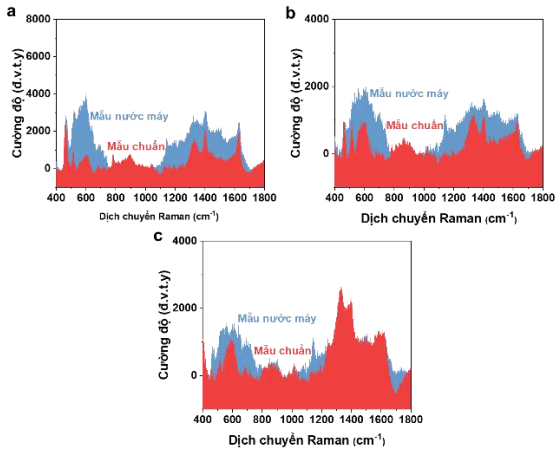


Hình 2: Phổ SERS độ lặp lại (a) và độ tái lặp (b) của cảm biến ở nồng độ MB 10^{-8} M tại đỉnh 459 cm^{-1}

Kết quả cảm biến SERS trên mẫu nước máy

Các nồng độ MB được lựa chọn để đánh giá hiệu quả cảm biến trên mẫu nước máy từ 10^{-8} tới 10^{-10} M (Hình 3). Các đế SERS được chuẩn bị tương tự như các bước chuẩn bị đo mẫu chuẩn. Tuy nhiên, loại nước được sử dụng là mẫu nước máy được thu thập tại đơn vị thí nghiệm. Về kết quả đo, nhìn chung đều có sự giảm cường độ so với tín hiệu mẫu chuẩn nhưng vẫn quan sát được rõ các đỉnh đặc trưng của MB xuất hiện trong phổ đo. Theo kết quả tính toán, độ chụm (recovery) của cảm biến là tốt với giá trị ở

trong khoảng 86-98 %. Kết quả này đã chứng minh hiệu quả ứng dụng thực tiễn cao của nền tảng cảm biến SERS dựa trên vật liệu Fe_3O_4@C@Ag.



Hình 3: So sánh tín hiệu SERS của MB thu được từ mẫu nước máy với dung dịch chuẩn nồng độ từ 10^{-8} tới 10^{-10} M

KẾT LUẬN

Nghiên cứu đã ứng dụng thành công chất nền cảm biến SERS Fe_3O_4@C@Ag trong phát hiện siêu nhạy và tin cậy cao xanh methylene với các kết quả bao gồm: phạm vi tuyến tính phát hiện từ 10^{-8} đến 10^{-11} M, giới hạn phát hiện đạt siêu nhạy đạt tới $1{,}05\times10^{-11}$ M, độ tin cậy cao với sai số tương đối của độ lặp lại và độ tái lặp là 12,28 % và 9,67 %, đồng thời cảm biến SERS dựa trên vật liệu Fe_3O_4@C@Ag cũng đã chứng minh khả năng ứng dụng cao trong phân tích mẫu thực là mẫu nước máy với giá tri độ chụm tốt trong khoảng 86-98 %.

Lời cảm ơn: Công trình này được thực hiện với sự hỗ trợ về kinh phí và cơ sở vật chất của đề tài mã số PU2023-2-A-03 cấp bởi Đại học Phenikaa.

Tài liệu tham khảo

1. M. Fleischmann et al., Chem Phys Lett, 26(2):163-6 (1974).
2. A. I. Pérez-Jiménez et al., Chem Sci., 11(18):4563-77 (2020).
3. J. Neng et al., Biosens Bioelectron., 167:112480 (2020).
4. A. Plessis, One Earth, 5(2):129-31 (2022).
5. M. Iram et al., J Hazard Mater., 181(1-3):1039-50 (2010).
6. M.B. Gholivand et al., J Environ Chem Eng., 3(1):529-40 (2015).
7. V.A. Nang et al., Sci. Tech. Dev. J. - Nat. Sci., 5(4):1605-1617 (2021).
8. J. Langer et al., ACS Nano, 14(1):28-117 (2020).
9. Y. Li et al., Int J Mol Sci., 24(4):4142 (2023).
10. B.V. Ranishenka et al., Beilstein Journal of Nanotechnology, 12:902-12 (2021).
11. N.L.N. Tran et al., ACS Appl Nano Mater., 8(25):13047-59 (2025).
12. Q.D. Mai et al., RSC Adv., 15(1):579-92 (2025).
13. Z. Li et al., Prog Mater Sci., 135:101089 (2023).
14. M. Zannotti et al., Coatings, 10(3):288 (2020).
15. Q.D. Mai et al., RSC Adv., 15(17):13172-87 (2025).

TÍNH CHẤT BỀ MẶT CỦA VẬT LIỆU $CaTiO_3:Er^{3+}$ LÊN Ti ĐỊNH HƯỚNG ỨNG DỤNG CHO Y SINH

Nguyễn Thị Thanh Tuyền[1], Nguyễn Duy Hùng[1], Lê Văn Toán[1,2], Lê Thị Tâm[1,4], Phạm Văn Hào[1,3], Phạm Hùng Vượng[1,4,*]

[1]Trường Vật liệu, Đại học Bách khoa Hà Nội, Số 1 Đại Cồ Việt, Bạch Mai, Hà Nội
[2]Học Viện kỹ thuật Quân sự, Số 236 Hoàng Quốc Việt, Nghĩa Đô, Hà Nội
[3]Trường Đại học Sư phạm Hà Nội 2, Số 32 Nguyễn Văn Linh, Xuân Hòa, Phú Thọ
[4]Phòng thí nghiệm Vật liệu y sinh, Đại học Bách khoa Hà Nội, Số 1 Đại Cồ Việt, Bạch Mai, Hà Nội

*Email: vuong.phamhung@hust.edu.vn

Tóm tắt:

Trong nghiên cứu này, màng $CaTiO_3:Er^{3+}$ phủ lên titan (Ti) được chế tạo thành công bằng phương pháp thủy nhiệt ở 200 °C và xử lý nhiệt sau đó ở 800 °C cho mục đích cấy ghép y sinh. Tính chất bề mặt của $CaTiO_3:Er^{3+}$ được khảo sát bằng các phương pháp đo như kính hiển vi kỹ thuật số (VHX), góc thấm ướt và đo tính ăn mòn của vật liệu. Kết quả đo góc thấm ướt cho thấy với vật liệu $CaTiO_3:Er^{3+}$ có khả năng thấm ướt cao vượt trội so với nền Ti, góc thấm nước gần bằng 0. Khảo sát độ nhám bề mặt bằng hiển vi kỹ thuật số VHX cho kết quả độ nhám của màng $CaTiO_3:Er^{3+}$ cao hơn so với nền Ti. Màng $CaTiO_3:Er^{3+}$ cũng cho thấy có khả năng chống ăn mòn tốt hơn so với nền Ti qua phép đo ăn mòn điện hóa trong môi trường dịch thể (SBF). Kết quả nghiên cứu cũng chỉ ra rằng, lớp màng $CaTiO_3:Er^{3+}$ có tính tương thích tế bào tốt phù hợp cho mục đích ứng dụng làm vật liệu cấy ghép y sinh.

Từ khóa: $CaTiO_3:Er^{3+}$, thủy nhiệt, độ nhám, góc thấm ướt, titan.

GIỚI THIỆU

Trong những năm gần đây, nhu cầu cao trong lĩnh vực khoa học y sinh đã thu hút sự quan tâm của nhiều nhà khoa học. Cộng đồng khoa học đang tiến hành nhiều công trình nghiên cứu chuyên sâu để điều chỉnh các yêu cầu về kim loại, hợp kim về độ bền, độ ổn định cơ học và các đặc tính sinh học. Các tính chất về bề mặt, hóa học bề mặt, năng lượng bề mặt và khả năng thấm ướt bề mặt đóng vai trò quan trọng trong các ứng dụng y sinh [1]. Vật liệu $CaTiO_3:Er^{3+}$ trên nền Ti thể hiện sự kết hợp hoàn hảo giữa tính chất cơ học, hóa học và sinh học, phù hợp cho các ứng dụng y sinh đòi hỏi cao. $CaTiO_3:Er^{3+}$ là vật liệu đa chức năng, vật liệu này có các đặc tính nổi trội như quang học, hằng số điện môi cao, sắt điện, ổn định hóa học, tổn thất điện môi ít, chi phí thấp và thân thiện với môi trường. Khi vật liệu giảm tới kích thước nano các tính chất độc đáo của vật liệu như điện tử [2], quang học, quang xúc tác [3], hóa học và kháng khuẩn [4] có thể sẽ khác với vật liệu kích thước lớn. Canxi (Ca) là nguyên tố vi lượng thiết yếu trong cơ thể sống và là nguyên tố cần thiết cho các quá trình chuyển hóa cơ bản của cơ thể sống như thành mạch máu, tạo xương và sửa chữa mô. Ngoài ra, Ca còn được phát triển làm vật liệu cấy ghép trong hỗn hợp với hydroxyapatite cho các ứng dụng y sinh [7]. Kim loại đất hiếm Er^{3+} đã được sử dụng để pha tạp vào vật liệu nền $CaTiO_3$. Ion Er^{3+}, có tính chất quang chuyển đổi ngược (UC) nổi trội trong nhiều vật liệu quang [5]. Vật liệu có tính chất quang UC rất phù hợp cho ứng dụng y sinh với lợi thế có nguồn kích thích ở vùng hồng ngoại được cho là an toàn với cơ thể con người [6]. $CaTiO_3:Er^{3+}$ cũng đã được chứng minh là một vật liệu có tính tương thích sinh học tiềm năng. Nó đã được đề xuất để thúc đẩy sự phát triển của các tinh thể như xương (apatite) trong dịch thể mô phỏng [7]. Mục đích của nghiên cứu này là khảo sát các đặc trưng cơ bản của bề mặt vật liệu $CaTiO_3:Er^{3+}$ trên nền Ti cho định hướng ứng dụng trong y sinh. Tính tương thích sinh học của vật liệu $CaTiO_3:Er^{3+}$ được thử nghiệm qua nghiên cứu tương tác của mẫu với tế bào thận chuột (BHK) trong môi trường nuôi cấy ở 48 h. Từ tính chất bề mặt nổi trội và tính tương thích sinh học cho thấy vật liệu $CaTiO_3:Er^{3+}$ trên nền Ti có tiềm năng ứng dụng trong cấy ghép y sinh.

THỰC NGHIỆM

Chế tạo vật liệu

Vật liệu màng $CaTiO_3:Er^{3+}$ được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt với các tiền chất gồm: vật liệu TiO_2 trên nền Ti, NaOH, $Ca(OH)_2$, $ErCl_3.6H_2O$ và H_2O. Vật liệu TiO_2 phủ trên nền Ti và $CaTiO_3:Er^{3+}$ được chế tạo bằng phương pháp anốt hóa như công trình trước của nhóm đã được công bố

[8]-[10]. Tính chất chống ăn mòn của các mẫu Ti và $CaTiO_3:Er^{3+}$ được đánh giá thông qua các phép đo Tafel trong môi trường dịch thể mô phỏng (SBF) có độ pH ~ 7 sử dụng hệ thiết bị AutoLab PGSTATS302N tích hợp với phần mềm Nova 2.1.7. Thiết lập thử nghiệm bao gồm mẫu thử nghiệm làm điện cực làm việc, điện cực bạch kim làm điện cực đối diện và điện cực calomel bão hòa (SCE) làm điện cực tham chiếu. Các biểu đồ Tafel được ghi lại trong phạm vi điện thế từ -100 mV đến 100 mV với tốc độ quét 10 mV/giây để thu được các thông số điện hóa như khả năng chống ăn mòn (Rp), mật độ dòng điện ăn mòn (Icorr) và điện thế ăn mòn (Ecorr). Các thông số này cung cấp thông tin chi tiết về hiệu suất ăn mòn của lớp phủ $CaTiO_3:Er^{3+}$ và kết quả được so sánh với nền Ti.

Thử nghiệm tính tương thích sinh học

Tế bào thận chuột BHK được sử dụng để để thử nghiệm tính tương thích sinh học *in vitro* đối với vật liệu. Cụ thể, các mẫu vật liệu $CaTiO_3:Er^{3+}$ và Ti sau khi tiệt trùng sẽ được cấy tế bào với mật độ 1×10^4 tế bào/mL trong môi trường Delbecco's Modified Eagle Medium (DMEM) được duy trì ở 37 ^oC và 5 % khí CO_2 sử dụng tủ nuôi cấy chuyên dụng.

Các phương pháp phân tích

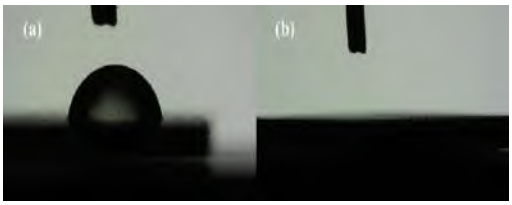
Tính ưa nước của mẫu được xác định bằng phương pháp đo góc thấm ướt. Độ nhám bề mặt của vật liệu được đo bằng kính hiển vi kỹ thuật số VHX. Ngoài ra, yếu tố quan trọng của vật liệu trong ứng dụng y sinh đó là tính ăn mòn cũng đã được khảo sát bằng thiết bị AutoLab PGSTATS302N. Tính bám dính tế bào được nghiên cứu bằng cách thử nghiệm mẫu trong môi trường nuôi cấy in vitro sử dụng tế bào thận chuột (BHK) ở thời gian nuôi cấy là 48 h. Mẫu sẽ được quan sát trên kính hiển vi lase hội tụ đồng tiêu (CLSM, FV3000RS, Olympus).

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Trong báo cáo này, chúng tôi sẽ tập trung trình bày về tính chất bề mặt của vật liệu, việc khẳng định đã chế tạo thành công vật liệu $CaTiO_3:Er^{3+}$ tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt đã được trình bày trong các báo cáo trước đây của nhóm [7], [10].

Góc thấm ướt của vật liệu

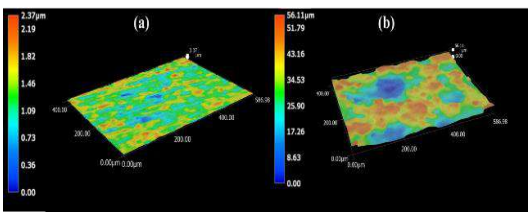
Hình 1 cho thấy kết quả góc thấm ướt của nền Ti và của mẫu $CaTiO_3:Er^{3+}$ có sự khác biệt đáng kể. Ở Hình 1a, Ti có khả năng thấm ướt kém, góc thấm ướt khoảng 50^o-60^o, trong khi đó vật liệu $CaTiO_3:Er^{3+}$ có khả năng thấm ướt tuyệt vời, có góc thấm ướt gần như bằng không. Mẫu $CaTiO_3:Er^{3+}$ có khả năng thấm ướt hơn so với vật liệu Ti do $CaTiO_3:Er^{3+}$ có cấu trúc dạng bó sợi [7] và độ nhám bề mặt cao. Vật liệu có tính ưa nước đóng vai trò rất quan trọng trong y sinh như bề mặt ưa nước hấp phụ protein một cách có chọn lọc, tạo thuận lợi cho việc bám dính tế bào và còn thúc đẩy sự hình thành xương mới quanh vật liệu cấy ghép (implant).



Hình 1: Góc thấm ướt của (a) nền Ti; (b) mẫu $CaTiO_3:Er^{3+}$

Độ nhám của vật liệu

Kết quả phân tích độ nhám bề mặt cho thấy sự khác biệt rõ rệt giữa hai vật liệu được khảo sát. Đối với nền Ti, các thông số độ nhám có giá trị Ra (độ nhám trung bình số học) đạt 0,85±0,12 µm, trong khi Rz (chiều cao nhấp nhô trung bình) là 4,23±0,38 µm. Ngược lại, vật liệu $CaTiO_3:Er^{3+}$ thể hiện độ nhám bề mặt cao hơn đáng kể với Ra = 4,38±0,08 µm và Rz = 38,67±0,25 µm. Phương pháp đo VHX với độ phân giải cao đã cho phép quan sát chi tiết cấu trúc vi mô bề mặt, trong đó bề mặt Ti cho thấy độ nhám thấp hơn rất nhiều so với $CaTiO_3:Er^{3+}$. Sự khác biệt về độ nhám này có thể ảnh hưởng trực tiếp đến tính chất bám dính, khả năng chống ăn mòn và ứng dụng trong các lĩnh vực y sinh của vật liệu. Cụ thể nếu độ nhám cao tạo nhiều điểm neo cơ học, giúp tế bào bám chắc hơn lên bề mặt. Ngược lại, bề mặt quá nhẵn có thể làm giảm lực bám dính do có ít vị trí "khóa cơ học". Trong ứng dụng y sinh, độ nhám thích hợp giúp tế bào (ví dụ tế bào xương, tế bào sợi) bám tốt, thúc đẩy quá trình tăng trưởng và biệt hóa. Đối với khả năng chống ăn mòn thì bề mặt nhẵn thường ít khuyết tật hơn, hạn chế các vị trí khởi phát phản ứng điện hóa giúp chống ăn mòn tốt hơn.Tuy nhiên, nếu độ nhám bề mặt vừa phải kết hợp với lớp phủ thích hợp có thể làm tăng độ bám dính của lớp phủ, từ đó cải thiện tính bền ăn mòn tổng thể.

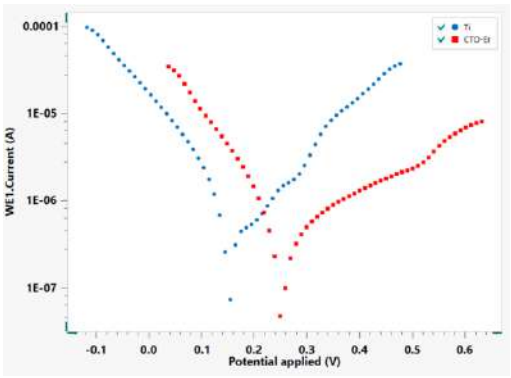


Hình 2: Hình VHX của vật liệu (a) Ti, (b) $CaTiO_3:Er^{3+}$

Tính chất ăn mòn của vật liệu

Phân tích đường cong Tafel của mẫu

Kết quả đánh tính chống ăn mòn (Hình 3) cho thấy khả năng chống ăn mòn của mẫu $CaTiO_3:Er^{3+}$ được cải thiện đáng kể so với nền Ti. Điện thế ăn mòn (Ecorr) của $CaTiO_3:Er^{3+}$ tăng 65,30 % so với nền Ti, cho thấy sự hình thành lớp thụ động ổn định giúp tăng cường khả năng bảo vệ bề mặt. Ngoài ra, mật độ dòng điện ăn mòn (Icorr) của $CaTiO_3:Er^{3+}$ thấp hơn đáng kể ($4,8997\times10^{-7}$ A/cm²) so với nền Ti ($11,359\times10^{-7}$ A/cm²), làm nổi bật hiệu quả của lớp phủ $CaTiO_3:Er^{3+}$ trong việc giảm các phản ứng điện hóa.



Hình 3: Đường cong Tafel của $CaTiO_3:Er^{3+}$ và Ti

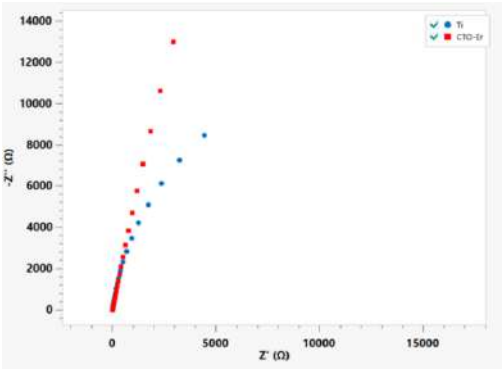
Bảng 1: Kết quả phép đo đường cong Tafel

Mẫu	E_{corr} (V)	i_{corr} ($\times10^{-7}$A/cm²)	R_{corr} (kΩcm²)	Hiệu suất bảo vệ H (%)
Ti	0,15281	11,359	32,421	0
$CaTiO_3:Er^{3+}$	0,25259	4,8997	77,159	56,86

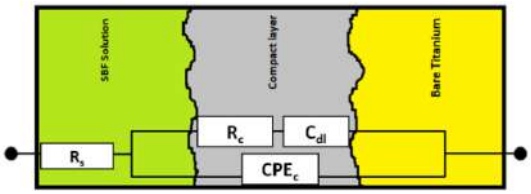
Khả năng chống ăn mòn (Rcorr) của $CaTiO_3:Er^{3+}$ đạt 77,159 kΩcm², cao gấp đôi so với Ti trần (32,421 kΩcm²), càng khẳng định thêm tính chất bảo vệ ăn mòn của lớp phủ. Hơn nữa, tỷ lệ ăn mòn (CR) của $CaTiO_3:Er^{3+}$ giảm 56,86 %, chứng minh khả năng bảo vệ vượt trội của lớp phủ trong môi trường dịch thể mô phỏng. Những phát hiện này nhấn mạnh vai trò quan trọng của lớp phủ $CaTiO_3:Er^{3+}$ trong việc cải thiện khả năng chống ăn mòn và độ ổn định bề mặt cho các ứng dụng y sinh.

Phân tích phổ tổng trở

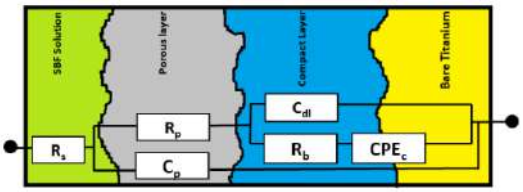
Kết quả phân tích phổ tổng trở (hình 4) và Bảng 2 của mẫu Ti và $CaTiO_3:Er^{3+}$ cho thấy sự khác biệt rõ rệt về đặc tính điện hóa, đặc biệt là ở lớp sít đặc và lớp xốp, vốn đóng vai trò quan trọng trong khả năng chống ăn mòn. Lớp oxít đặc bao phủ bề mặt kim loại Ti, giúp hạn chế sự xâm nhập của dung dịch ăn mòn. Đối với Ti, lớp sít đặc có điện trở (R) rất thấp (3,59 Ω) và điện dung (C) cao (61400 nF), cho thấy lớp oxít tự nhiên mỏng và ít hiệu quả trong việc bảo vệ bề mặt. Trong khi đó, lớp oxít sít đặc của $CaTiO_3:Er^{3+}$ có điện trở cao hơn đáng kể (20,7 Ω) và điện dung thấp hơn, phản ánh lớp oxit bền vững hơn, giúp cải thiện khả năng chống ăn mòn.



Hình 4: Phân tích phổ tổng trở của $CaTiO_3:Er^{3+}$ và Ti



Hình 5: Mạch điện tương đương của Ti



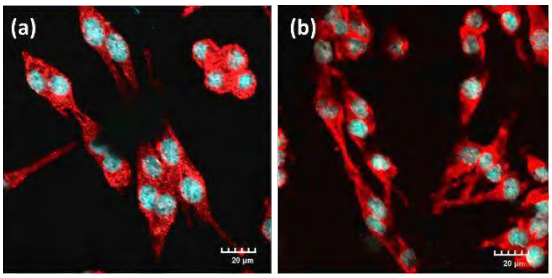
Hình 6: Mạch điện tương đương của $CaTiO_3:Er^{3+}$

Bảng 2: Kết quả phân tích phổ tổn trở, mạch điện của vật liệu

Mẫu	Lớp	Điện trở R (Ω)	Điện dung C (nF)	Thành phần pha không đổi (Y_0 (µMho·s^n))	Hệ số pha (N)
Ti	Dung dịch	7,56			
	Sít đặc	3.59	61400	108	0,739
	Nền Ti				
CTO: Er^{3+}	Dung dịch	2,55			
	Xốp	8,73	19800		
	Sít đặc	20,7	80,3	75,6	0,823
	Nền Ti				

Tính tương thích sinh học của vật liệu

Với các tính chất bề mặt nổi trội trên, vật liệu Ti và $CaTiO_3:Er^{3+}$ được tiến hành thử nghiệm tính tương thích sinh học sử dụng tế bào BHK. Quan sát hình 6, ta có thể đánh giá rằng tế bào BHK đã phát triển tốt cả trên nền Ti và $CaTiO_3:Er^{3+}$, trong đó màu xanh là nhân tế bào, màu đỏ là thành tế bào. Có thể thấy hình thái tế bào có xu hướng kéo dài, với các đầu mút nhọn giúp lan nhanh và bám dính tốt trên bề mặt $CaTiO_3:Er^{3+}$. Đồng thời mật độ tế bào bám dính trên $CaTiO_3:Er^{3+}$ nhiều hơn so với nền Ti. Kết quả này chứng tỏ vật liệu $CaTiO_3:Er^{3+}$ có tính tương thích sinh học, phù hợp đáp ứng với mục đích y sinh.



Hình 6: Ảnh CLMS của tế bào BHK nuôi cấy trong 48h (a) mẫu Ti; (b) mẫu $CaTiO_3:Er^{3+}$

KẾT LUẬN

Vật liệu của màng $CaTiO_3:Er^{3+}$ được chế tạo thành công lên đế Ti bằng phương pháp thủy nhiệt kết hợp với nung ở nhiệt độ 800 ^oC. Vật liệu $CaTiO_3:Er^{3+}$ có tính ưa nước với góc thấm ướt gần bằng 0. Độ nhám bề mặt của vật liệu $CaTiO_3:Er^{3+}$ cao hơn so với nền Ti. Bên cạnh đó, vật liệu $CaTiO_3:Er^{3+}$ có lớp oxit bền vững cao, giúp cải thiện tính chống ăn mòn so với nền Ti. Tế bào thận chuột (BHK) bám dính tốt trên mẫu $CaTiO_3:Er^{3+}$ thử nghiệm sau 48 h nuôi cấy. Từ các kết quả trên cho thấy vật liệu $CaTiO_3:Er^{3+}$ có tính tương thích sinh học cao và có tiềm năng ứng dụng trong cấy ghép y sinh.

Lời cảm ơn: Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển khoa học và công nghệ Quốc gia (NAFOSTED) trong đề tài mã số 103.02-2023.93.

Tài liệu tham khảo

1. S. Kumar et al., Mater. Sci. Eng. C, 106,, 110154 (2020).
2. H.N. Luitel et al., Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci., 214, 8 (2017).
3. S.P. Tiwari et al., Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc., 150, 623-630 (2015).
4. M. Prathap Kumar et al., J. Environ. Chem. Eng., 6, 4, 3907-3917 (2018).
5. P.J. Dereń et al., J. Lumin., 128, 5-6, 797-799 (2008).
6. R.V. Perrella et al., Mater. Chem. Phys., 223, 391-397 (2019).
7. N.T.T. Tuyen et al., Materials (Basel)., 17, 13 (2024).
8. D.H. Quan et al., VNU J. Sci. Math. - Phys., 38, 4, 61-68 (2022).
9. N. Thi et al., VNU J. Sci. Math. - Phys., 39, 3, 89-96 (2023).
10. N.T.T. Tuyen et al., Key Engineering Materials, 1002, 63-69 (2024).

NGHIÊN CỨU BÀO CHẾ SERUM DƯỠNG DA NANO VITAMIN C KẾT HỢP CURCUMIN VÀ NHA ĐAM (*Aloe vera* L.)

Phan Kế Sơn, Đồng Thị Nhâm, Mai Thị Thu Trang, Bùi Hà Bảo Hưng, Nguyễn Quỳnh Bảo Ngọc, Hà Phương Thư*

Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, Số 18 Hoàng Quốc Việt, Nghĩa Đô, Hà Nội

*Email: haphuongthu74@gmail.com, thuhp@ims.vast.ac.vn

Tóm tắt:

Nám da là một rối loạn sắc tố mắc phải, thường xảy ra ở phụ nữ trong độ tuổi 30-40. Nhiều nguyên nhân gây nám da điển hình như tiếp xúc với tia cực tím cường độ cao, sử dụng thuốc tránh thai, mỹ phẩm, rối loạn chức năng nội tiết và yếu tố di truyền. Các hợp chất có hoạt tính sinh học thu được từ một số loại dược liệu đã được chứng minh là có đặc tính kháng khuẩn tiềm năng, vừa an toàn vừa hiệu quả hoặc dưỡng ẩm, làm trắng da. Vitamin C là chất chống oxy hóa tiềm năng, đang được sử dụng trong mỹ phẩm dưới dạng kem bôi, serum và miếng dán qua da, nhờ khả năng làm gián đoạn các bước của quá trình hình thành hắc tố, giảm sự hình thành melanin. Ngoài ra, curcumin là một hợp chất được phân lập từ củ nghệ (*Curcuma longa* L.), một loại cây được biết đến với công dụng trị mụn và chống lão hóa da. Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã bào chế thành công serum nano bằng cách sử dụng hệ mang tiên tiến dựa trên polysaccharide tự nhiên từ nha đam để nano hóa đồng thời vitamin C, curcumin và các chiết xuất thảo dược quý khác như nhân sâm, đông trùng hạ thảo. Ngoài khả năng mang thuốc tốt, thì việc nano hóa bằng polysaccharide tự nhiên từ nha đam (*Aloe vera* L.) giúp làm tăng khả năng thẩm thấu qua da của các hoạt chất, làm tăng hiệu quả điều trị. Các tiểu phân serum nano thu được có dạng hình cầu, kích thước trung bình nhỏ hơn 100 nm, có độ ổn định tốt với thế zeta đạt -30,5 mV. Hiệu suất mang thuốc của vitamin C và curcumin tương ứng đạt 92,6 % và 85,5 %. Động học giải phóng của curcumin và vitamin C trong môi trường pH acid 5,5 nhanh hơn pH 7,4. Vitamin C có khả năng giải phóng nhanh hơn so với curcumin trong điều kiện pH 5,5, đặc trưng cho khoảng pH trung bình của da. Những kết quả này là cơ sở để tiếp tục nghiên cứu những đặc trưng tính chất và đặc biệt là hoạt tính sinh học của serum dưỡng da nano, nhằm ứng dụng trong điều trị nám và làm đẹp da.

Từ khóa: curcumin, vitamin C, *Aloe vera* L., serum nano.

GIỚI THIỆU

Trong những thập kỷ gần đây, ngành công nghiệp dược mỹ phẩm đã chứng kiến những tiến bộ vượt bậc về công nghệ, đặc biệt trong lĩnh vực chăm sóc da. Sự gia tăng nhận thức của người tiêu dùng về sức khỏe làn da nói chung và các đặc tính thẩm mỹ đã thúc đẩy sự quan tâm đến việc sử dụng các sản phẩm dược mỹ phẩm hiệu quả [1]. Công nghệ nano đã mở ra nhiều khả năng ứng dụng tiềm năng cho ngành mỹ phẩm nhờ khả năng nâng cao hiệu quả của các sản phẩm. Các tiểu phân có kích thước nano giúp tăng tỷ lệ diện tích bề mặt trên thể tích, từ đó cải thiện khả năng thẩm thấu qua lớp sừng của da, tăng cường sự hấp thu và kéo dài thời gian giải phóng hoạt chất đến vị trí tác dụng [2, 3]. Ngoài ra, vật liệu nano còn mang lại sự ổn định tốt hơn cho các hoạt chất kém bền hoặc dễ bị phân hủy do quá trình oxy hóa [4].

Nám da là một rối loạn sắc tố mắc phải, thường gặp ở phụ nữ trong độ tuổi sinh đẻ (30-40 tuổi), gây tác động lớn về mặt tâm lý. Các nguyên nhân gây nám đa dạng, bao gồm tiếp xúc với tia cực tím, sử dụng thuốc tránh thai, mỹ phẩm, rối loạn nội tiết và yếu tố di truyền [5]. Vitamin C (axit L-ascorbic) được xem là một chất chống oxy hóa tiềm năng, được sử dụng rộng rãi trong mỹ phẩm nhờ khả năng ức chế quá trình hình thành hắc tố melanin và bảo vệ da khỏi stress oxy hóa [6]. Tuy nhiên, vitamin C có độ ổn định và tính thấm qua da kém, đòi hỏi nồng độ cao để đạt được hiệu quả trị nám và làm sáng da mong muốn.

Xu hướng sử dụng các sản phẩm tự nhiên có nguồn gốc thực vật làm lựa chọn thay thế hoặc bổ sung trong chăm sóc da ngày càng phổ biến. Các hợp chất hoạt tính sinh học từ dược liệu đã được chứng minh có đặc tính kháng khuẩn, dưỡng ẩm và làm trắng da an toàn, hiệu quả [7]. Curcumin, phân lập từ củ nghệ (*Curcuma longa* L.), có tác dụng trị mụn và chống lão hóa, cùng đặc tính chống viêm và kháng khuẩn [8]. Nhân sâm (*Panax ginseng* C.A. Meyer), đặc biệt là hồng sâm, được biết đến với khả năng tăng cường miễn dịch, chống oxy hóa, bảo vệ da khỏi tia UV và có hoạt tính kháng khuẩn mạnh mẽ, hỗ trợ điều trị mụn trứng cá [9]. Nha đam (*Aloe vera* L.) chứa kẽm và crom cùng các hoạt chất khác,

có tác dụng kháng viêm, diệt khuẩn, tái tạo và làm sáng da, bảo vệ da khỏi tia UV [10, 11]. Ngoài ra, đông trùng hạ thảo cũng có khả năng làm chậm quá trình lão hóa, giảm nếp nhăn và tái tạo làn da [12].

Mặc dù các hoạt chất từ thảo dược đã được nghiên cứu rộng rãi, việc tối ưu hóa khả năng hấp thụ, tăng cường độ ổn định và kéo dài thời gian tác dụng của chúng trong các sản phẩm làm đẹp vẫn còn là một thách thức. Các công thức hiện tại thường gặp hạn chế về tính ổn định của vitamin C và khả năng thẩm thấu sâu của các hoạt chất qua da. Việc kết hợp đồng thời nhiều hoạt chất tự nhiên có tiềm năng hiệp đồng tác dụng và nano hóa chúng trong một hệ thống phân phối tiên tiến là cần thiết để giải quyết triệt để các vấn đề này. Nghiên cứu này phát triển serum nano sử dụng polysaccharide tự nhiên từ nha đam làm chất mang và saponin từ nhân sâm đỏ làm chất hoạt động bề mặt, kết hợp với vitamin C, curcumin và các chiết xuất thảo dược khác, đại diện cho một hướng đi mới đầy tiềm năng nhằm tối ưu hóa hiệu quả điều trị nám và làm đẹp da.

THỰC NGHIỆM

Bào chế serum nano bằng phương pháp nhũ hóa bay hơi dung môi

Ngâm trương nở 0,5 g carboxymethyl cellulolose (CMC) 50 mL dịch chiết nha đam. Hòa tan 0,6 g vitamin C trong 25 mL dịch chiết nhân sâm đỏ, cho từ từ vào hỗn hợp CMC/nha đam, khuấy ở tốc độ 300 vòng/phút trong 30 phút, thu được hỗn hợp A. Hòa tan 0,4 g curcumin trong 10 mL ethanol 96 %, rồi thêm từ từ vào 15 mL dịch chiết đông trùng hạ thảo, khuấy ở tốc độ 300 vòng/phút trong 30 phút. Sau đó, hòa tan 0,15 g acid hyaluronic trong 10 mL glycerine, thêm từ từ vào hỗn hợp trên, thu được hỗn hợp B. Tiếp theo, thêm từ từ hỗn hợp B vào hỗn hợp A, khuấy ở tốc độ 250 vòng/phút, trong 2 giờ. Nhỏ từ từ 0,5 mL phenoxyetanol vào hỗn hợp trên, bay hơi dung môi trong thời gian 24 giờ, tốc độ khuấy 350 vòng/phút. Cuối cùng, điều chỉnh pH sao cho pH đạt 5,0-6,0.

Đặc trưng tính chất lý, hóa: Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FT-IR) được ghi nhận từ 400-4000 cm^{-1} bằng máy SHIMADZU ở nhiệt độ phòng. Mẫu được trộn với KBr, làm khô và đo giữa hai bản kính KRS-5. Hình thái học được quan sát bằng kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FESEM, Hitachi S-4800). Kích thước thủy động và thế zeta trong nước được đo bằng tán xạ ánh sáng động (DLS, Malvern Nano-ZS ZEN 3600) trong môi trường dung dịch đệm pH 5,5, nhiệt độ 25 ^oC.

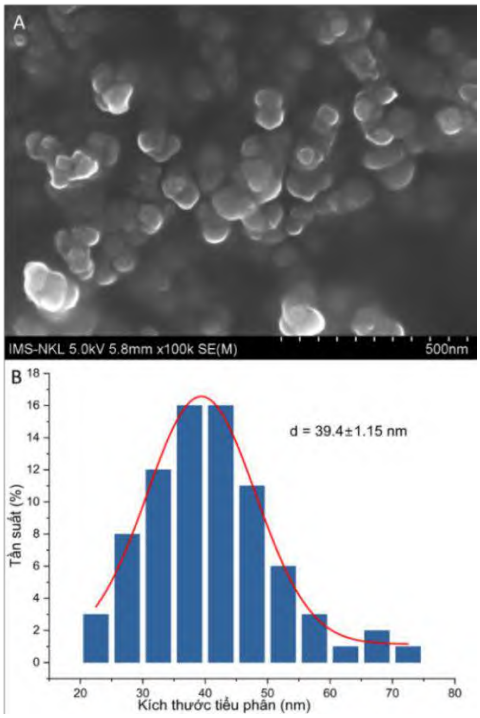
Hiệu suất nano hóa (EE) và khả năng mang thuốc (LC) của vitamin C và curcumin được xác định bằng phương pháp đo quang phổ UV-Vis. Sau khi ly tâm hệ serum nano để tách hạt, hàm lượng hoạt chất tự do trong dịch nổi được đo tại 415 nm cho curcumin và 264 nm cho vitamin C dựa trên đường chuẩn đã xây dựng. EE được tính toán dựa trên tỷ lệ hoạt chất bao bọc so với tổng lượng hoạt chất ban đầu, trong khi LC được tính bằng tỷ lệ hoạt chất bao bọc trên tổng khối lượng hạt nano. Các phép đo được thực hiện ba lần để đảm bảo độ tin cậy.

Động học giải phóng hoạt chất *in vitro*

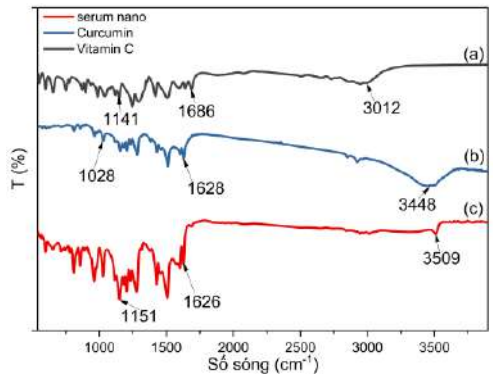
Động học giải phóng vitamin C và curcumin được khảo sát trong hai môi trường có độ pH khác nhau: pH 5,5 (mô phỏng da) và pH 7,4 (mô phỏng sinh lý), ở 37 °C và điều kiện khuấy liên tục. Hệ serum nano được đặt trong dung dịch đệm tương ứng (đệm acetat cho pH 5,5, đệm phosphat cho pH 7,4). Tại các khoảng thời gian xác định, mẫu dịch giải phóng được lấy ra, đo hàm lượng hoạt chất bằng UV-Vis tại 415 nm (curcumin) và 264 nm (vitamin C), sau đó thay thế bằng dung dịch đệm mới. Kết quả được biểu diễn dưới dạng phần trăm giải phóng theo thời gian cho từng hoạt chất ở mỗi điều kiện pH, với các phép đo lặp lại ba lần.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Hình thái học của các hạt nano được đặc trưng bởi phương pháp chụp ảnh hiển vi điện tử quét (FESEM) trên Hình 1A. Các tiểu phân của hệ serum có dạng hình cầu, phân bố đều, với kích thước tiểu phân trung bình 39,4±1,15 nm. Phổ hồng ngoại FTIR (Hình 2) cho thấy một số đỉnh hấp thu đặc trưng của các nguyên liệu (curcumin, vitamin C) đã bị dịch chuyển khi được nano hóa trong sản phẩm serum. Cụ thể, các dao động đặc trưng của liên kết O-H của curcumin (3448 cm^{-1}) và vitamin C (3012 cm^{-1}, dao động kéo giãn) đều bị dịch chuyển trong phổ của serum nano (3509 cm^{-1}). Tương tự như vậy, liên kết đôi C=O ở Curcumin (1628 cm^{-1}) và vitamin C (1686 cm^{-1}) cũng thay đổi số sóng khi xuất hiện trong phổ của serum nano (1626 cm^{-1}). Ngoài ra, sự thay đổi không quá nhiều của dao động C-O-C của các chất ban đầu (curcumin 1028 cm^{-1}, vitamin C 1141 cm^{-1}) so với của sản phẩm (1151 cm^{-1}) cũng góp phần chứng minh sự biến đổi về cấu trúc của các thành phần trong sản phẩm so với nguyên liệu ban đầu. Sự dịch chuyển của các píc trong phổ của sản phẩm serum nano so với phổ của các hợp chất ban đầu thể hiện sự nano hóa curcumin phối hợp với vitamin C đã xảy ra.

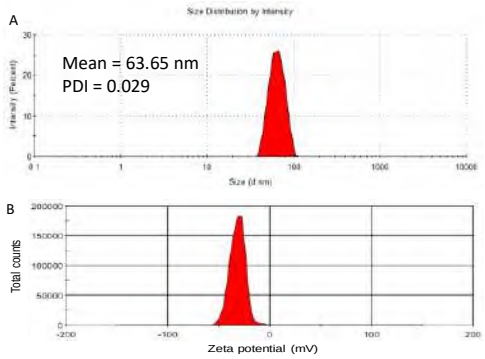


Hình 1: Ảnh FESEM (A) và biểu đồ phân bố kích thước (B) của hệ serum nano

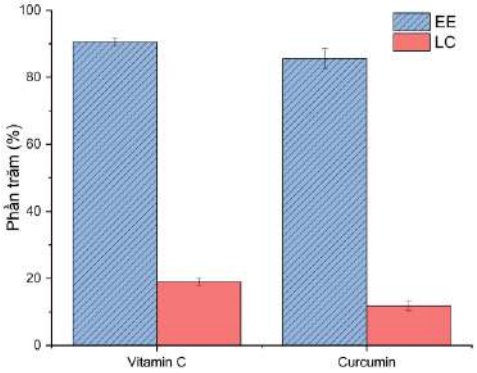


Hình 2: Phổ FTIR của vitamin C (a), curcumin (b) và hệ serum nano (c)

Kết quả phân bố kích thước theo cường độ (Hình 3A) cho thấy các tiểu phân nano có kích thước thủy động trung bình là 63,65 nm, đi kèm với chỉ số PDI (Polydispersity Index) rất thấp, chỉ 0,029. Giá trị PDI dưới 0,3 khẳng định tính đồng nhất cao của hệ phân tán, cho thấy các hạt nano được hình thành với kích thước tương đối đồng đều và ít có sự hiện diện của các hạt lớn hoặc kết tụ. Tiếp theo, phép đo thế Zeta (Hình 3B) cho thấy hệ serum nano sở hữu thế Zeta trung bình là -30,5 mV. Giá trị thế Zeta âm mạnh này là một chỉ số quan trọng về độ ổn định vật lý của hệ keo. Điện tích bề mặt âm lớn tạo ra lực đẩy tĩnh điện mạnh giữa các tiểu phân, ngăn chặn hiệu quả hiện tượng kết tụ và duy trì sự phân tán ổn định trong dung dịch trong thời gian dài, phù hợp với yêu cầu của một sản phẩm serum dưỡng da.



Hình 3: Phân bố kích thước thủy động (A) và thế Zeta (B) của hệ serum nano

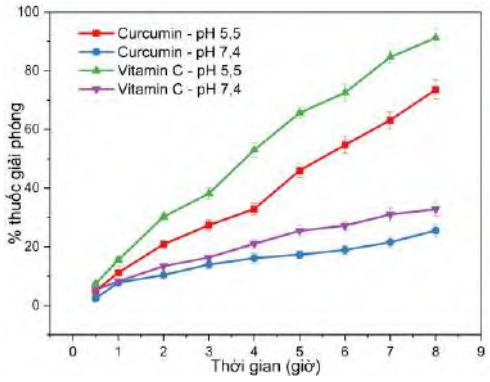


Hình 4: Hiệu suất nano hóa (EE) và khả năng mang thuốc (LC) của hệ serum nano

Hiệu suất nano hóa (EE) và khả năng mang thuốc (LC) của vitamin C và curcumin đã được xác định và trình bày trong Hình 4. Kết quả cho thấy hệ serum nano bào chế đã đạt được hiệu suất nano hóa (EE) rất cao đối với vitamin C (92,6 %) và Curcumin (85,5 %). Điều này minh chứng cho hiệu quả vượt trội của phương pháp bào chế và hệ nền polymer (bao gồm CMC và polysaccharide từ nha đam) trong việc bao bọc thành công cả hai hoạt chất có tính chất vật lý khác nhau. Đồng thời, khả năng mang thuốc (LC) của vitamin C đạt 19,3 %, cao hơn so với curcumin (11,7 %). Sự khác biệt này phản ánh tính chất hóa lý đặc trưng của từng hoạt chất và cách chúng tương tác với hệ nền, cho thấy vitamin C có thể được tải với mật độ cao hơn trong cấu trúc nano so với curcumin. Tuy nhiên, cả hai giá trị EE và LC đều ở mức độ cao, khẳng định tiềm năng của hệ nano trong việc mang các hoạt chất này một cách hiệu quả.

Hình 5 cho thấy vitamin C, một hoạt chất ưa nước, thể hiện xu hướng giải phóng nhanh chóng ở cả hai điều kiện pH. Tuy nhiên, một sự khác biệt đáng chú ý là tốc độ giải phóng nhanh hơn đáng kể ở pH 5,5 so với pH 7,4. Cụ thể, tại pH 5,5, vitamin C đạt tỷ lệ giải phóng cao (khoảng 70-80 %) chỉ trong vòng 1-2 giờ đầu, và tiếp tục tăng lên mức cao hơn (trên

80-90 %) vào cuối giai đoạn khảo sát. Ngược lại, tại pH 7,4, tốc độ giải phóng có vẻ chậm hơn và tỷ lệ giải phóng tổng thể tại các thời điểm tương ứng cũng thấp hơn. Sự phụ thuộc vào pH là một đặc tính quan trọng, cho phép vitamin C được giải phóng tối ưu tại môi trường da có pH axit nhẹ, tối đa hóa hiệu quả làm sáng da và chống oxy hóa. Trong nghiên cứu của Mehrabi-Khozani và cộng sự, sự phụ thuộc này có thể liên quan đến trạng thái ion hóa của vitamin C và sự thay đổi tính chất của hệ nền polymer dưới các điều kiện pH khác nhau [4].



Hình 5: Động học giải phóng thuốc vitamin C và curcumin từ serum nano ở điều kiện pH 5,5 và 7,4

Trái ngược với vitamin C, curcumin, một hoạt chất kỵ nước, cho thấy động học giải phóng chậm và kéo dài hơn ở cả hai điều kiện pH. Tốc độ giải phóng curcumin diễn ra từ từ theo thời gian, với tỷ lệ giải phóng tổng thể thấp hơn so với vitamin C. Đáng chú ý, sự khác biệt về tốc độ giải phóng giữa pH 5,5 và pH 7,4 đối với curcumin có vẻ không rõ rệt bằng đối với vitamin C. Điều này có thể là do curcumin được bao bọc chặt chẽ hơn trong cấu trúc nano do tính kỵ nước và các tương tác mạnh với polymer (như CMC, polysaccharide nha đam), khiến quá trình giải phóng bị chi phối bởi cơ chế khuếch tán qua màng polymer hơn là sự thay đổi trạng thái ion hóa đơn thuần [2]. Một số nghiên cứu gần đây cho thấy Curcumin có xu hướng được giải phóng chậm hơn do tính kỵ nước và ái lực cao với các thành phần polymer [2, 13], điều này rất có lợi cho việc duy trì tác dụng chống viêm, chống oxy hóa và trị nám trong thời gian dài.

KẾT LUẬN

Nghiên cứu đã bào chế thành công hệ serum nano vitamin C kết hợp curcumin và nha đam, với kích thước hạt trung bình 63,65 nm, PDI thấp 0,029 và thế Zeta -30,5 mV, đảm bảo độ đồng nhất và ổn định vật lý. Hệ nano cho thấy hiệu suất nano hóa cao (EE vitamin C 92,6 %, curcumin 85,5 %) và khả năng mang thuốc tốt (LC vitamin C 19,3 %, curcumin 11,7 %). Đáng chú ý, vitamin C giải phóng nhanh hơn ở pH 5,5 (da) so với pH 7,4 (sinh lý), trong khi curcumin giải phóng chậm và kéo dài ở cả hai pH. Đặc tính giải phóng kép này đặc biệt có ý nghĩa: Vitamin C tác động nhanh trên bề mặt da trong khi curcumin thẩm thấu và duy trì tác dụng lâu dài, tối ưu hóa hiệu quả điều trị nám. Sự phối hợp động học giải phóng này, kết hợp với đặc tính tự nhiên của hệ nền, mở ra tiềm năng phát triển sản phẩm dưỡng da hiệu quả cao, có khả năng điều trị nám, chống lão hóa và cải thiện sức khỏe làn da.

Lời cảm ơn: Công trình này được thực hiện với sự hỗ trợ về tài chính của Đề tài hỗ trợ hoạt động nghiên cứu khoa học cho nghiên cứu viên cao cấp năm 2025, mã số NVCC.04.03/25-25 (HPT).

Tài liệu tham khảo

1. N. Goyal et al., Environ. Sci. Pollut. Res., 30, 25148-25169 (2023).
2. C. Yu et al., Foods, 12 (15), 2861 (2023).
3. M.J. Tangau et al., J. Nanoparticle Res., 24, 155 (2022).
4. Z. Mehrabi-Khozani et al., Carbohydr. Polym. Technol. Appl., 11, 100937 (2025).
5. Y. Qu et al., BMC Pharmacol. Toxicol., 26, 73 (2025).
6. N.H. Hussen et al., Asp. Mol. Med., 5, 100063 (2025).
7. M. Ekor, Front. Pharmacol., 4, 177-177 (2014).
8. C.H. Liu et al., Chem. Pharm. Bull. (Tokyo), 61, 419-425 (2013).
9. G. Zhang et al., J. Ethnopharmacol., 115, 441-448 (2008).
10. L. Cole et al., Int. J. Pharm., 333, 10-16 (2007).
11. A. Surjushe et al., Indian J. Dermatol., 53, 163-166 (2008).
12. Y.H. Lan et al., Antioxidants, 11, 1502 (2022).
13. Y. Huang et al., Curr. Res. Food Sci., 6, 100463 (2023).

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VẬT LIỆU ĐA CHỨC NĂNG $NiFe_2O_4$-ZnO:Mn/SiO_2 VÀ CHỨC NĂNG HOÁ BỀ MẶT VỚI NHÓM CHỨC AMIN ĐỊNH HƯỚNG TRONG TÁCH CHIẾT, CHỤP ẢNH SINH HỌC

Nguyễn Tiến Đạt[2,*], Nguyễn Hải Ánh Dương[1], Nguyễn Duy Thiện[1], Nguyễn Huy Tiệp[3], Phạm Đức Thắng[1], Bùi Nguyên Quốc Trình[2], Lưu Mạnh Quỳnh[1]

[1]Khoa Vật lý, Trường Đại học Khoa học Tự Nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội,
Số 334 Nguyễn Trãi, Thanh Xuân, Hà Nội
[2]Khoa Công nghệ Kỹ thuật tiên tiến, Trường Đại học Việt Nhật, Đại học Quốc gia Hà Nội,
Lưu Hữu Phước, Từ Liêm, Hà Nội
[3]Khoa Vật lý kỹ thuật và Công nghệ nano, Trường Đại học Công nghệ, Đại học Quốc gia Hà Nội,
Số 144 Xuân Thủy, Cầu Giấy, Hà Nội

*Email: datnguyentien03082002@gmail.com, luumanhquynh@hus.edu.vn

Tóm tắt:

Trong bài báo cáo này, chúng tôi đề xuất phương pháp tổng hợp vật liệu đa chức năng bằng phương pháp Stober cải tiến. Vật liệu đa chức năng tồn tại hai tính chất: Từ tính của Niken Ferit ($NiFe_2O_4$) và huỳnh quang của kẽm oxit pha tạp mangan (ZnO:Mn). Báo cáo sử dụng hỗn hợp gồm: Tetraethyl orthosilicate (TEOS) và (3-Aminopropyl)triethoxysilane (APTES) với mục tiêu đồng thời tạo lớp vỏ SiO_2 và gắn được nhóm chức NH_2 lên bề mặt vật liệu đa chức năng. Báo cáo cũng tiến hành định lượng nhóm chức NH_2 thông qua phản ứng với 4-Nitrobenzaldehyde (4NBA) để tạo thành hợp chất imine. Do tỉ lệ phản ứng là 1:1 nên có thể thông qua quá trình thay đổi nồng độ của 4NBA để tính toán lượng NH_2 xuất hiện trên bề mặt vật liệu. Vật liệu được thiết kế tích hợp đồng thời tính chất từ tính và huỳnh quang, tạo điều kiện thuận lợi cho cả việc thu hồi bằng từ trường và theo dõi bằng tín hiệu huỳnh quang. Bề mặt vật liệu được chức năng hóa với nhóm chức -NH_2 cho phép vật liệu có khả năng gắn kết linh hoạt với các phân tử sinh học thông qua các phản ứng cộng hóa trị đặc hiệu. Nhờ đó, vật liệu không chỉ đảm bảo tính tương thích sinh học mà còn đóng vai trò là nền tảng hiệu quả để gắn kết các phân tử mục tiêu phục vụ cho các ứng dụng trong tách chiết và chụp ảnh sinh học.

Từ khóa: Vật liệu đa chức năng từ tính - huỳnh quang, định lượng nhóm chức NH_2, ứng dụng chụp ảnh - tách chiết.

GIỚI THIỆU

Vật liệu đa chức năng quang - từ là hệ vật liệu thường được cấu tạo từ các hạt nano từ tính và thành phần huỳnh quang. Sự kết hợp này cho phép vật liệu vừa điều khiển được vị trí bằng từ trường, vừa phát tạo ra các quang học, mở ra nhiều ứng dụng tiên tiến [1]. Trong lĩnh vực y sinh, các vật liệu này được khai thác trong chẩn đoán hình ảnh kép (quang học kết hợp MRI) [2], dẫn hướng phân phối thuốc [1], tách chiết, chọn lọc tế bào hoặc phân tử sinh học [1], phát hiện và gắn nhãn tế bào [3]. Có nhiều kiểu cấu trúc của vật liệu đa chức năng khác nhau như (i) cấu trúc lõi - vỏ, (ii) đa lõi - vỏ [1] được tổng hợp bằngn đa dạng các phương pháp khác nhau như phương pháp Stober [4], phương pháp vi nhũ tương [1]. Lớp vỏ của vật liệu đa chức năng đóng vai trò trong các ứng dụng y sinh học, vừa bảo vệ lớp vật liệu lõi, vừa đảm bảo tính tương thích sinh học nhờ việc gắn các nhóm chức bề mặt như -NH_2 (amin), -COOH (carboxyl). Những nhóm chức này không chỉ tạo thành cầu nối liên kết vật liệu với các phân tử sinh học đặc hiệu, cải thiện khả năng phân tán trong môi trường, nâng cao tính tương thích sinh học [5]. Việc kiểm soát số lượng và loại nhóm chức trên bề mặt vật liệu là yếu tố then chốt để đảm bảo chất lượng trong các quá trình thử nghiệm sinh học. Nhóm nghiên cứu của Ian Bruce đã tiến hành định lượng nhóm chức amin đối với vật liệu Fe_3O_4/SiO_2 thông qua phản ứng với 4-Nitrobenzaldehyde, nhằm đánh giá khả năng bắt cặp DNA-DNA một cách hiệu quả [6].

Trong báo cáo này, phương pháp Stober cải tiến được sử dụng với mục tiêu chế tạo vật liệu đa chức năng cấu trúc đa lõi/vỏ NFO-ZnO:Mn/SiO_2. Vật liệu sẽ được khảo sát tính chất quang, thời gian hút từ. Nồng độ nhóm chức amin (NH_2) trên bề mặt vật liệu được định lượng thông qua phản ứng với 4NBA, nhằm đánh giá khả năng ứng dụng trong tách chiết và chụp ảnh sinh học.

THỰC NGHIỆM

Chế tạo vật liệu Nikel Ferit

Vật liệu Nikel Ferit ($NiFe_2O_4$ - viết tắt là NFO) được tổng hợp bằng phương pháp thuỷ nhiệt. Hỗn hợp $NiCl_2$ và $FeCl_3$ (1:2) được trộn đều trong dung

dịch chứa Sodium dodecyl sulfate (SDS) và Polyvinylpyrrolidone (PVP) (pH = 13) trước khi được thuỷ nhiệt với điều kiện 200 ^{o}C trong 8 giờ.

Chế tạo vật liệu kẽm oxit pha tạp Mangan

Hạt nano kẽm oxit pha tạp mangan được chế tạo bằng phương pháp đồng kết tủa. Hỗn hợp hai muối $ZnCl_2$:$MnCl_2$ (50:1) được trộn với dung dịch chứa PVP và SDS (pH = 11) trong 2 giờ. Sau đó thuỷ nhiệt tại 200 ^{o}C trong vòng 2 giờ.

Chế tạo vật liệu đa chức năng NFO-ZnO:Mn/SiO_2

Vật liệu đa chức năng NFO-ZnO:Mn/SiO_2 được tổng hợp bằng Stober cải tiến [4]. Hỗn hợp NFO và ZnO:Mn và Silan (gồm APTES và TEOS) được nhỏ từ từ vào dung môi cồn, và được khuấy liên tục trong 4 giờ. Mẫu sau cùng được lọc rửa và đánh giá tính chất quang - từ.

Các phép đo khảo sát tính chất vật liệu

Phép đo nhiễu xạ tia X (XRD), kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) và kính hiển vi điện tử quét (SEM) được sử dụng để đánh giá cấu trúc tinh thể và hình thái của các vật liệu. Phép đo phát xạ huỳnh quang được dùng để đánh giá tính chất quang của NFO-ZnO:Mn/SiO_2. Phép đo hấp thụ tử ngoại khả kiến UV-vis được dùng để khảo sát thời gian hút từ tính của NFO và NFO-ZnO:Mn/SiO_2.

Định lượng nhóm chức Amin (NH_2)

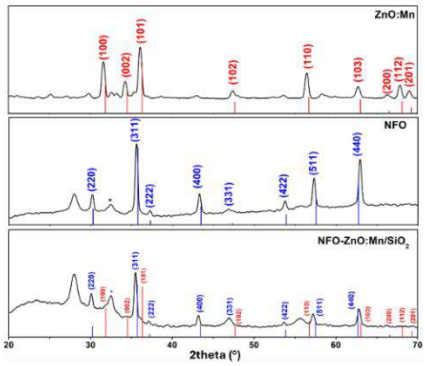
Nồng độ nhóm chức amin (NH_2) tự do trên bề mặt vật liệu được xác định thông qua phản ứng tạo phức với chất nhuộm 4NBA. Vật liệu đa chức năng NFO-ZnO:Mn/SiO_2 được lắc đều trong dung dịch tạo phức C - chứa 4NBA trong dung môi chứa acetic acid trong methanol (0,08 %) tiến hành phản ứng tạo phức. Sau đó, 4NBA phản ứng với vật liệu được phân tách trong dung dịch ly giải E - chứa acetic acid trong nước:methanol tỷ lệ 1:1 (0,2 %). Phép đo UV-vis được sử dụng để đánh giá nồng độ 4NBA ly giải trong dung dịch E; từ đó tính toán nồng độ nhóm chức amin (NH_2) của vật liệu dựa trên số phân tử 4NBA phản ứng.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Cấu trúc và hình thái của vật liệu

Hình 1 là kết quả phép đo nhiễu xạ tia X được khảo sát trên các loại vật liệu NFO, ZnO:Mn và mẫu hạt đa chức năng NFO-ZnO:Mn/SiO_2.

Các đỉnh nhiễu xạ của mẫu bột ZnO:Mn xuất hiện tại các góc 31,6°; 34,3°; 36,1°; 47,1°; 56,5°; 66,4°; 68,0°; 69,0° lần lượt tương ứng mặt mạng (100) (002) (101) (110) (103) (200) (112) và (201) của cấu trúc lục giác wurtzite, nhóm không gian $P6_3mc$ (JCPDS 36-1451) [7] với các hằng số mạng là a = b = 3,257±0,006 (Å) và c = 55,238±0,031 (Å). Kích thước tinh thể trung bình là 17,4±1,0 nm.



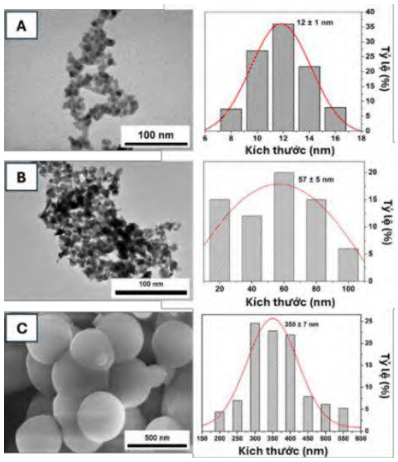
Hình 1: Giản đồ nhiễu xạ tia X của các vật liệu ZnO:Mn; NFO; NFO-ZnO:Mn/SiO_2

Đối với mẫu chứa vật liệu NFO, đỉnh nhiễu xạ từ các mặt tinh thể (220) (311) (400) (422) (511) và (440) thu được tại các góc 30,2°; 35,6°; 43,2°; 53,7°; 57,2°; 62,9°, phù hợp với cấu trúc lập phương tâm mặt (fcc) thuộc nhóm không gian Fd3m (JCPDS 10-0325) [8]. Bên cạnh đó, giản đồ XRD còn xuất hiện pha phụ có thể là α-Fe_2O_3 (*) tại vị trí 32,5° [5]. Giá trị hằng số mạng của tinh thể NFO tính toán được từ giản đồ XRD là 8,353±0,005 (Å). Tương tự, kích thước tinh thể trung bình của mẫu NFO là 21,4±0,7 nm. Có thể thấy, tinh thể vật liệu phát triển khá đồng đều theo các phương khác nhau, với khoảng cách gần tương tự nhau.

Hình 2A, B là ảnh TEM của vật liệu NFO và ZnO:Mn. Kích thước các hạt NFO và ZnO:Mn lần lượt là 12 nm và 57 nm. Các hạt NFO phân tán độc lập, không quan sát thấy hiện tượng tụ đám. Tuy nhiên đối với ZnO:Mn, hiện tượng vật liệu xuất hiện những đám lớn, kết tụ và làm cho dữ liệu kích thước vật liệu tính toán được lớn hơn nhiều so với kết quả tính toán được từ phép đo XRD.

Kết quả SEM của các hạt đa chức năng cho thấy vật liệu có hình dạng là cầu, có kích thước trung bình 350 nm (Hình 2C). Kết hợp với kết quả XRD (Hình 1C), có thể thấy pha tinh thể của NFO, ZnO:Mn cũng xuất hiện trong mẫu đa chức năng. Cùng với đó xác định được một đỉnh rộng tại vị trí góc nhiễu xạ 2θ = 24,5^{o}, đỉnh này là cấu trúc vô định hình của silica [9]. Quá trình sử dụng APTES và TEOS bọc lớp vỏ SiO_2 để tạo thành quả cầu không làm thay đổi cấu trúc tinh thể và vật liệu cuối cùng chứa

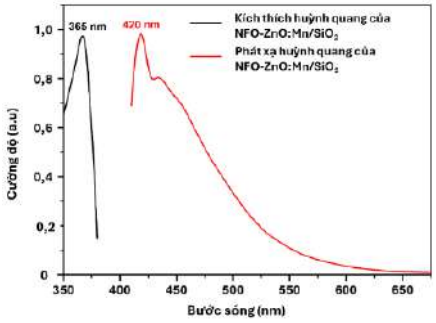
NFO và ZnO:Mn. Như vậy, vật liệu đa chức năng NFO-ZnO:Mn/SiO_2 đã được tổng hợp thành công.



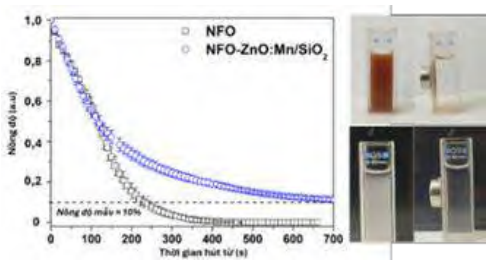
Hình 2: (A), (B) Kết quả kính hiển vi điện tử truyền qua của vật liệu NFO và ZnO:Mn, (C) Kính hiển vi điện tử quét của vật liệu NFO-ZnO:Mn/SiO_2

Tính chất quang và từ tính của vật liệu

Hình 3 là kết quả phép đo quang phổ huỳnh quang đối với vật liệu NFO-ZnO:Mn/SiO_2. Từ kết quả có thể thấy, khi được kích thích tại bước sóng 365 nm, vật liệu đa chức năng cho một đỉnh phát xạ huỳnh quang tại vị trí 420 nm. Vị trí 420 nm được hình thành do quá trình tái hợp của exciton tự do (cặp electron và lỗ trống) thông qua cơ chế tái tổ hợp exciton-exciton [10].



Hình 3: Phổ phát quang của vật liệu NFO-ZnO:Mn/SiO_2



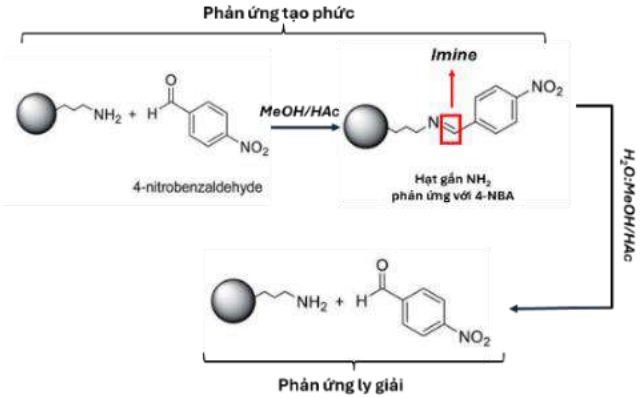
Hình 4: Khảo sát thời gian hút từ tính của mẫu vật liệu NFO (hình vuông) và NFO-ZnO:Mn/SiO_2 (hình tròn)

Bên cạnh đó, báo cáo cũng tiến hành đánh giá thời gian hút từ đối với hai loại vật liệu NFO và NFO-ZnO:Mn/SiO_2. Một nam châm nhỏ được đặt cạnh ống chứa hai loại mẫu, sau đó tiến hành ghi giá trị độ hấp thụ khi nồng độ thay đổi theo thời gian hút từ của mẫu vật liệu (Hình 4). Khi độ truyền qua của hai vật liệu là 90 %, dung dịch gần như trong suốt, đây là thời điểm mẫu được thu thập hoàn toàn bằng từ trường ngoài.

Từ Hình 4 ta thấy, sau thời gian 240 s (4 phút), vật liệu NFO hoàn toàn bị hút về hết bên nam châm. Trong khi đó, cần thời gian 600 s (10 phút) mới có thể thu thập được hoàn toàn mẫu đa chức năng. Quá trình khảo sát thời gian hút từ tính một phần để xác định thời gian cần thiết để thu mẫu vật liệu trong quá trình định lượng nồng độ NH_2 tránh để tín hiệu đo bị ảnh hưởng bởi lượng vật liệu phân tán trong dung môi. Thời gian này cũng có thể được dùng làm thời gian thu thập mẫu trong các ứng dụng tách chiết y sinh sau này.

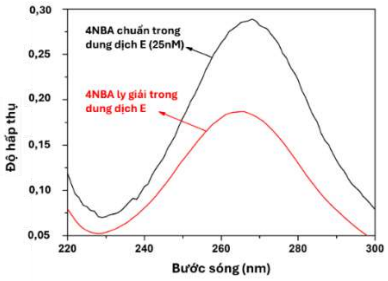
Nồng độ NH_2 tự do trên bề mặt vật liệu

Trong bước phản ứng tạo phức, môi trường giàu acetic acid của dung dịch C kích hoạt phản ứng của nhóm amin (−NH_2) với 4NBA theo tỉ lệ 1:1, tạo liên kết imine (−N=C−). Phản ứng này dẫn tới sự giảm nồng độ 4NBA trong dung dịch C. Sau đó, trong môi trường ly giải E chứa nước, liên kết imine không bền và lại phân tách thành nhóm amin và 4NBA phân tán ngược trở lại dung dịch ly giải E, như mô tả ở Hình 5 [11].



Hình 5: Sơ đồ phản ứng của nhóm chức amin với 4-Nitrobenzaldehyde [11]

Trong dung dịch E, cường độ hấp thụ của dung dịch chứa 4NBA 25 nM tại 268 nm là 0,29. Sau khi ly giải, mẫu có phổ hấp thụ tương tự, chứng tỏ 4NBA đã phân tách khỏi liên kết imine và phân tán vào dung dịch. Từ đỉnh phổ tại 268 nm là 0,18, ta tính được nồng độ 4NBA trong dung dịch E là 14±2 nM.



Hình 6: Phổ hấp thụ UV-vis của 4NBA trong dung dịch E

Bên cạnh đó, trong quá trình thực nghiệm, nồng độ 4NBA trong các dung dịch rửa cũng được đo và đều cho kết quả gần 0. Như vậy, hầu hết các phân tử 4NBA mất đi trong dung dịch C đều tham gia vào phản ứng tạo gốc imine với gốc NH_2. Từ đây, ta tính được nồng độ gốc NH_2 tự do có chứa trong 40 mg vật liệu đa chức năng là 14±2 nM tức là mỗi 1 g vật liệu chứa 350±50 nmol NH_2. Từ số liệu tính toán được, ta có thể tính được số lượng nhóm chức NH_2 trên một đơn vị diện tích bề mặt là $61\times10^3 \pm 8\times10^3$ phân tử/μm^2. Kết quả này hoàn toàn có thể so sánh được với các kết qua nghiên cứu trước đó của Sun-2009 (1656×10^3 phân tử/μm^2) [11] và của Ian Bruce-2005 (113×10^3 phân tử/μm^2) [6].

KẾT LUẬN

Nghiên cứu đã thành công trong việc tổng hợp vật liệu NFO-ZnO:Mn/SiO_2. Vật liệu có dạng cầu, kích thước trung bình khoảng 350 nm, với đỉnh phát xạ huỳnh quang tại 420 nm dưới ánh sáng kích thích 365 nm. Tính chất huỳnh quang giúp vật liệu có thể được sử dụng thay thế cho các vật liệu đánh dấu huỳnh quang sinh học truyền thống. Tính chất từ của vật liệu thể hiện qua khả năng thu thập bằng từ trường ngoài. Thời gian hút từ khoảng 10-11 phút, phù hợp cho các ứng dụng trong tách chiết, làm giàu và tinh sạch y sinh. Ngoài ra, phản ứng với 4NBA cho phép xác định nồng độ nhóm chức -NH_2 trên bề mặt vật liệu đạt 265±19 nmol/gram hạt vật liệu, tức là khoảng $46\times10^3\pm3\times10^3$ phân tử/μm^2 diện tích bề mặt vật liệu. Với mật độ nhóm chức NH_2 cao, vật liệu đa chức năng sẵn sàng cho các liên kết với các phân tử sinh học nhằm phục vụ cho các ứng dụng sinh học bao gồm cả tách chiết bằng từ hay đánh dấu bằng quang học.

Lời cảm ơn: Các tác giả N.D. Thiện, N.H. Tiệp, P.Đ. Thắng và L.M. Quỳnh cảm ơn Đại học Quốc gia Hà Nội đã hỗ trợ qua nhóm nghiên cứu mạnh cấp ĐHQGHN.

Tài liệu tham khảo

1. S.A. Corr et al., Nanoscale Res Lett, 3, 3, 87-104 (2008).
2. V.T. Tran et al., American Chemical Society (2018).
3. R.L.D.S. Silva et al., Materials Research, 20, 5, 1317-1321 (2017).
4. P.T. Huong et al., J. Electron Mater, 54, 3, 1625-1633 (2025).
5. M.A.S. Amulya et al., Applied Surface Science Advances, 1 (2020).
6. I.J. Bruce et al., Langmuir, 21, 15, 7029-7035 (2005).
7. L. Lin et al., Journal of the Ceramic Society of Japan, 116, 1350, 198-200 (2008).
8. P. Sivakumar et al., J Alloys Compd, 563, 6-11 (2013).
9. A. Brichni et al., Advances in Cement Research, 28, 10, 654-663 (2016).
10. B. Wu et al., Optik (Stuttg), 188, 205-211 (2019).
11. Y. Sun et al., Nanoscale Adv, 1, 4, 1598-1607 (2019).

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VÀ KHẢO SÁT HOẠT TÍNH XÚC TÁC CỦA VẬT LIỆU NANOZYME Co_3O_4

Dương Hoàng Thúc, Phạm Thị Hiền, Nguyễn Thị Đào, Hoàng Văn Tuấn*

Viện Nghiên cứu Nano, Đại học Phenikaa, Nguyên Trác, Dương Nội, Hà Nội

Email: tuan.hoangvan@phenikaa-uni.edu.vn

Tóm tắt:

Các vật liệu nano có hoạt tính xúc tác giống như enzyme tự nhiên (nanozyme) là những enzyme nhân tạo đã nhận được sự quan tâm rộng rãi trong những năm gần đây do những ưu điểm nổi bật mà chúng mang lại. Trong nghiên cứu này, vật liệu nanozyme oxit cobalt (Co_3O_4) đã được chế tạo thành công bằng phương pháp thủy nhiệt sử dụng polyethylene glycol (PEG-200) như một tác nhân định hướng hình thái của vật liệu. Đặc trưng cấu trúc tinh thể, hình thái và bề mặt hoạt động của Co_3O_4 được xác nhận bằng phương pháp giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD), kính hiển vi điện tử quét (SEM), quét thế vòng tuần hoàn (CV) và đo phổ tổng trở (EIS). Kết quả thu được cho thấy vật liệu chế tạo được có dạng tấm, diện tích bề mặt hoạt hóa và khả năng chuyển điện tích ưu việt. Vật liệu có độ kết tinh cao, phù hợp tốt với pha spinel chuẩn của Co_3O_4 (JCPDS số 42-1467). Vật liệu Co_3O_4 thể hiện hoạt tính giống enzyme peroxidase với khả năng xúc tác quá trình oxy hóa 3,3′,5,5′-tetramethylbenzidine (TMB) trong sự hiện diện của hydrogen peroxide (H_2O_2) và có thể quan sát thấy đỉnh hấp thụ rõ ràng ở bước sóng 652 nm. Những kết quả thu được cho thấy vật liệu Co_3O_4 với hoạt tính xúc tác hiệu quả là ứng cử viên tiềm năng cho các ứng dụng cảm biến.

Từ khóa: Co_3O_4, nanozyme, peroxidase, enzyme nhân tạo, phương pháp thủy nhiệt.

GIỚI THIỆU

Gần đây, các enzyme nhân tạo cấu trúc nano, hay còn gọi là nanozyme, đã nổi lên như một nhóm vật liệu mới đầy triển vọng nhờ hoạt tính xúc tác mạnh mẽ và khả năng ứng dụng rộng rãi trong các lĩnh vực phân tích và xử lý môi trường. Kể từ nghiên cứu của Yan và cộng sự với việc phát hiện ra hoạt tính giống peroxidase của các hạt nano Fe_3O_4, nhiều nghiên cứu đã được thực hiện nhằm khám phá hoạt tính tương tự enzyme của các loại vật liệu nano khác nhau [1]. Nhiều loại vật liệu nano như oxit kim loại (Co_3O_4, CeO_2, V_2O_5, MnO_2), kim loại quý (Au, Pt, Pd) đã được chứng minh khả năng bắt chước hoạt động của nhiều enzyme tự nhiên, bao gồm peroxidase (POD), oxidase (OXD), catalase (CAT) hay superoxide dismutase (SOD) [2].

Trong số các vật liệu nano kể trên, Co_3O_4 (cobalt oxide) nổi bật như một vật liệu nanozyme đầy hứa hẹn nhờ sở hữu cấu trúc spinel ổn định và khả năng chuyển hóa linh hoạt giữa các trạng thái oxy hóa Co^{2+} và Co^{3+}, một yếu tố then chốt trong việc thúc đẩy hoạt tính xúc tác giống enzyme. Cấu trúc spinel của Co_3O_4 bao gồm ion Co^{2+} chiếm vị trí tứ diện (tetrahedral) và Co^{3+} chiếm vị trí bát diện (octahedral) trong mạng tinh thể, điều này không chỉ giúp duy trì độ ổn định cấu trúc mà còn tạo ra nhiều trung tâm hoạt động điện hóa, thuận lợi cho các quá trình oxy hóa - khử xảy ra trên bề mặt vật liệu. Chính sự linh hoạt về trạng thái oxi hóa và khả năng chuyển electron hiệu quả đã giúp Co_3O_4 thể hiện rõ rệt các hoạt tính bắt chước các enzyme tự nhiên như peroxidase [3].

Hoạt tính bắt chước enzyme peroxidase của Co_3O_4 đã thu hút sự quan tâm nhờ khả năng xúc tác hiệu quả cho phản ứng phân hủy hydrogen peroxide (H_2O_2) - một chất oxy hóa phổ biến trong sinh học và môi trường. Trong quá trình này, Co_3O_4 xúc tác sự phân hủy H_2O_2 thành các gốc hydroxyl tự do (•OH) - những chất oxy hóa mạnh có thể nhanh chóng tương tác và chuyển hóa các chất nền hữu cơ không màu (như TMB, ABTS, hoặc OPD) thành các sản phẩm màu đặc trưng, từ đó được ứng dụng như nền tảng trong các hệ thống cảm biến đo màu [3].

Tuy nhiên, các nghiên cứu về nanozyme Co_3O_4 vẫn còn hạn chế trong việc tối ưu hình thái và cơ chế truyền electron nhằm nâng cao hoạt tính xúc tác. Trong nghiên cứu này, vật liệu Co_3O_4 được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt sử dụng polyethylene glycol (PEG-200) như một tác nhân định hướng hình thái. Vật liệu chế tạo được sẽ được phân tích đặc trưng cấu trúc, hình thái, khả năng truyền điện tử và khảo sát hoạt tính xúc tác thông qua quá trình oxy hóa TMB trong sự có mặt của H_2O_2. Những kết quả thu được hứa hẹn Co_3O_4 sẽ là nền tảng linh hoạt để

thiết kế các hệ nanozyme có hoạt tính POD cao, phục vụ cho các ứng dụng cảm biến.

THỰC NGHIỆM

Tổng hợp vật liệu nanozyme Co_3O_4

Đầu tiên, 6,05g polyethylene glycol (PEG-200) được hòa tan hoàn toàn trong 50 mL nước cất, khuấy đều trong 30 phút để thu được dung dịch đồng nhất. Sau đó, 0,157 g cobalt acetate tetrahydrate (tương ứng với nồng độ 0,014 M) được thêm vào dung dịch trên và tiếp tục khuấy trong 1 giờ. Tiếp theo, 0,06 g urea (tương ứng với 0,02 M) được bổ sung, tạo thành một dung dịch trong suốt. Hỗn hợp sau đó được chuyển vào bình phản ứng và tiến hành phản ứng ở điều kiện 120 °C trong 15 giờ. Cuối cùng, hệ được để nguội tự nhiên về nhiệt độ phòng, ly tâm, rửa sạch 5 lần bằng nước cất để thu kết tủa. Kết tủa sau đó được nung ở 300 °C trong 2 giờ thu được vật liệu Co_3O_4. Đặc trưng về hình thái, cấu trúc và bề mặt hoạt động của Co_3O_4 được phân tích bằng phương pháp giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD), quang phổ raman, kính hiển vi điện tử quét (SEM), quét thế vòng tuần hoàn (CV) và đo phổ tổng trở (EIS).

Quy trình khảo sát hoạt tính xúc tác của vật liệu nanozyme Co_3O_4

Hoạt tính peroxidase (POD) của vật liệu Co_3O_4 được đánh giá thông qua phản ứng oxi hóa cơ chất TMB (3,3′,5,5′-tetramethylbenzidine) trong sự có mặt của H_2O_2. 1200 µL dung dịch Co_3O_4 (µg/mL) được trộn với 600 µL dung dịch TMB (1 mM), 600 µL dung dịch H_2O_2 (2,5 M) và 1200 µL dung dịch đệm PBS (pH 4,0), với tổng thể tích phản ứng là 3600 µL. Hỗn hợp được lắc nhẹ và ủ ở nhiệt độ phòng trong thời gian 10 phút và đo độ hấp thụ trên máy quang phổ UV-vis.

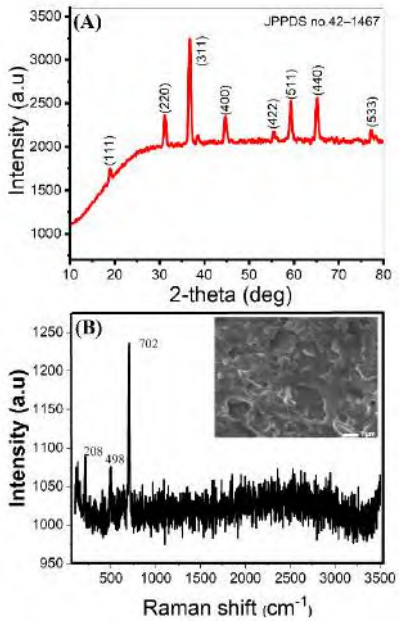
KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Phân tích đặc trưng của vật liệu Co_3O_4

Đặc trưng cấu trúc

Hình 1A biểu diễn giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) của vật liệu Co_3O_4. Các đỉnh nhiễu xạ xuất hiện tại các giá trị 2θ xấp xỉ 18,9°, 31,2°, 36,8°, 44,8°, 55,6°, 59,3°, 65,2°, và 74,0° lần lượt tương ứng với các mặt tinh thể (111), (220), (311), (400), (422), (511), (440), và (533) của cấu trúc spinel lập phương của Co_3O_4 (JCPDS số 42-1467). Không quan sát thấy sự xuất hiện của đỉnh lạ.

Bên cạnh đó, sự hình thành cấu trúc spinel của Co_3O_4 cũng được khẳng định thêm thông qua phân tích quang phổ raman (Hình 1B) với việc xuất hiện ba đỉnh đặc trưng với cường độ rõ nét tại 208, 498 và 702 cm^{-1}, lần lượt tương ứng với các mode dao động F_{2g}, E_g và A_{1g}. đỉnh A_{1g} đặc trưng cho dao động kéo giãn đối xứng Co^{3+}-O ở vị trí bát diện [4]. Ngoài ra, quan sát ảnh SEM trong Hình 1B cho thấy, vật liệu Co_3O_4 chế tạo được có hình thái dạng tấm với độ dày khoảng 50-100 nm. Các tấm phân bố tương đối đồng đều và có xu hướng chồng xếp cho thấy tiềm năng hình thành bề mặt xốp.



Hình 1: (A) Giản đồ XRD và (B) phổ Raman và ảnh SEM của vật liệu Co_3O_4

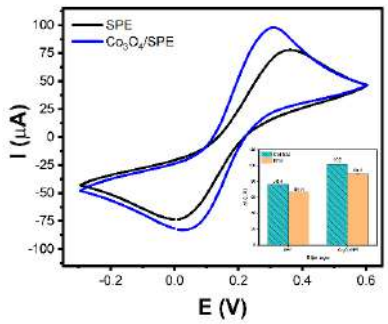
Từ các phân tích trên cho thấy, vật liệu Co_3O_4 đã được chế tạo thành công vật liệu với độ kết tinh tốt. Cách sắp xếp chồng giữa các tấm có thể mang lại diện tích bề mặt riêng lớn và tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình khuếch tán khối, đóng vai trò quan trọng trong các ứng dụng xúc tác.

Đặc trưng điện hóa

Đặc trưng điện hóa của vật liệu Co_3O_4 được đánh giá thông qua kỹ thuật quét CV và đo EIS. Các giá trị đo được tiến hành trong dung dịch $K_4[Fe(CN)_6]/K_3[Fe(CN)_6]$ 5 mM với tốc độ quét 50 mV/s như kết quả chỉ ra trong Hình 2 và 3.

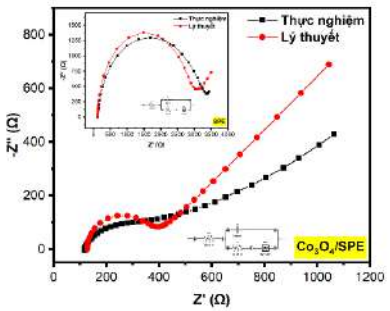
Điện cực phủ vật liệu Co_3O_4 (Co_3O_4/SPE) thể hiện các cặp pic oxy hóa - khử rõ ràng và có cường độ dòng cao hơn đáng kể so với điện cực trần SPE, với các giá trị tương ứng lần lượt đạt 102 µA và 89,5 µA đối với Co_3O_4/SPE, 78,4 µA và 68,8 µA đối với SPE (Hình 2). Sự tăng cường này có được

được cho là do cấu trúc dạng tấm của vật liệu Co_3O_4, bề mặt xốp giúp có thể tạo ra nhiều vị trí xúc tác và hỗ trợ quá trình chuyển điện tích trên bề mặt điện cực [5].



Hình 2: Đường cong CV và đồ thị hình cột (*hình chèn*) so sánh cường độ dòng oxi hóa và khử của điện cực Co_3O_4/SPE và SPE

Hình 3 biểu diễn giản đồ Nyquist đã được khớp với mạch điện tương đương Randles để mô phỏng hiện tượng khuếch tán. Kết quả chỉ ra rằng, Co_3O_4/SPE có giá gị R_{ct} nhỏ hơn so với SPE. Sự giảm rõ rệt này cho thấy điện cực Co_3O_4/SPE được tăng cường hơn quá trình trao đổi electron trên bề mặt điện cực. Kết quả này bổ trợ thêm cho dữ liệu từ phân tích CV, nơi dòng oxy hóa - khử (Ipa, Ipc) của điện cực Co_3O_4/SPE tăng mạnh hơn so với SPE.



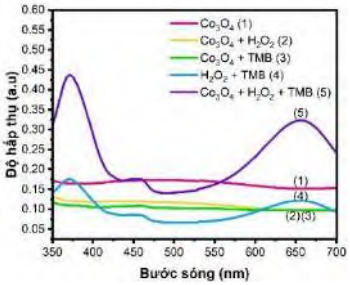
Hình 3: Biểu đồ Nyquist của điện cực Co_3O_4/SPE và (*hình chèn*) SPE trần trong dung dịch $K_4[Fe(CN)_6]/K_3[Fe(CN)_6]$ 5 mM

Từ các phân tích trên có thể thấy, vật liệu Co_3O_4 giúp tăng cường hiệu suất truyền điện tích và tốc độ phản ứng điện hóa, gợi mở sự phù hợp của vật liệu với vai trò xúc tác.

Khảo sát hoạt tính xúc tác bắt chước enzyme peroxidase của vật liệu Co_3O_4

Cơ chế xúc tác của Co_3O_4 trong phức hệ TMB

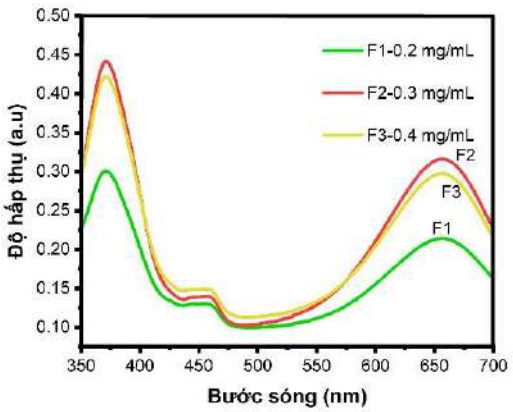
Cơ chế xúc tác của vật liệu Co_3O_4 với hoạt tính bắt chước enzyme peroxidase được khảo sát trong phức hệ TMB với sự có mặt của H_2O_2 (Hình 4). Kết quả đo phổ hấp thụ UV-vis chỉ ra rằng, trong hệ phản ứng đầy đủ bao gồm Co_3O_4 + H_2O_2 + TMB (đường số (5)), có sự xuất hiện rõ nét với cường độ cao của hai đỉnh hấp thụ đặc trưng tại bước sóng 370 nm và 652 nm, là sản phẩm điển hình của phản ứng oxy hóa TMB. Đây là bằng chứng trực tiếp cho thấy Co_3O_4 đã xúc tác quá trình oxy hóa TMB trong sự hiện diện của H_2O_2 [3]. Ngược lại, các hệ phản ứng thiếu một trong ba thành phần Co_3O_4, H_2O_2 hoặc TMB, tương ứng với các đường (1), (2), (3) và (4), không có hoặc chỉ xuất hiện đỉnh hấp thụ với cường độ yếu, cho thấy phản ứng không xảy ra hoặc xảy ra rất hạn chế. Mức độ và tính chất của sản phẩm oxy hóa phụ thuộc vào tỉ lệ giữa nồng độ Co_3O_4 và TMB.



Hình 4: Cơ chế xúc tác peroxidase của vật liệu Co_3O_4 trong phức hệ TMB

Ảnh hưởng của nồng độ vật liệu Co_3O_4 đến hoạt tính peroxidase

Hiệu suất của phản ứng xúc tác được quyết định bởi nhiều yếu tố tham gia vào quá trình phản ứng, trong đó nồng độ vật liệu đưa vào [6]. Do vậy, ảnh hưởng nồng độ của vật liệu Co_3O_4 được khảo sát trong khoảng 0,2-0,4 mg/mL, tương ứng với 3 mẫu F1, F2, và F3 với các giá trị nồng độ TMB (1 mM) và H_2O_2 (2,5 M) được cố định.



Hình 5: Ảnh hưởng của nồng độ vật liệu đến hiệu suất xúc tác

Như kết quả chỉ ra trong Hình 5, có thể dễ dàng quan sát thấy hai đỉnh hấp thụ đặc trưng tại khoảng 370 nm và 652 nm ở tất cả các mẫu. Cường độ 2 đỉnh hấp thụ này thay đổi khi tăng nồng độ Co_3O_4 cho thấy hoạt tính xúc tác của hệ bị ảnh hưởng rõ rệt. Khi nồng độ Co_3O_4 thấp (F1 - 0,2 mg/mL), cường độ màu và hấp thụ ở cả hai bước sóng đều thấp, phản ánh tốc độ phản ứng chậm và lượng oxTMB sinh ra hạn chế. Ngược lại, mẫu F3 (0,4 mg/mL) đạt hấp thụ cao nhất, cho thấy hoạt tính xúc tác mạnh mẽ nhờ mật độ tâm hoạt tính lớn hơn. Tuy nhiên, sự chênh lệch giữa F2 (0,3 mg/mL) và F3 là không quá lớn, cho thấy hiệu quả xúc tác có thể đạt cực đại tại mức 0,3-0,4 mg/mL.

KẾT LUẬN

Trong nghiên cứu này, vật liệu nanozyme Co_3O_4 đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp thủy nhiệt. Kết quả phân tích hình thái, cấu trúc và điện hóa đã cho thấy vật liệu chế tạo được có độ kết tinh tốt, bề mặt xốp, khả năng truyền điện tử vượt trội, gợi mở tiềm năng cho các ứng dụng xúc tác. Các kết quả khảo sát hoạt tính xúc tác thu được đã cho thấy Co_3O_4 là một nanozyme tiềm năng với khả năng bắt chước hoạt động của enzyme peroxidase. Mặc dù ảnh hưởng của nồng độ vật liệu đầu vào đã được khảo sát, tuy nhiên một số thông số khác như pH, thời gian,… cũng là các yếu tố cần được xem xét thêm nhằm tối ưu hiệu suất của quá trình xúc tác.

Lời cảm ơn: Công trình này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển khoa học và công nghệ Quốc gia (NAFOSTED) trong đề tài mã số NCUD.01-2022.02.

Tài liệu tham khảo

1. M. Zandieh et al., Adv. Mater., 36, 10, 2211041 (2024).
2. S. Jeyachandran et al., Biomimetics, 8, (5), 446 (2023).
3. H. Jia et al., Nanoscale, 8, 11, 5938-5945 (2016).
4. V.G. Hadjiev et al., J. Phys. C Solid State Phys., 21, 7, 199-201 (1988).
5. H.S. Magar et al., Sci. Rep., 13, 1, 2034 (2023).
6. J. Mu et al., J. Mol. Catal. A Chem., 378, 30-37 (2013).

NGHIÊN CỨU VAI TRÒ CỦA LỚP PHỦ CHITOSAN TRONG VIỆC CẢI THIỆN ĐỘ ỔN ĐỊNH CỦA ASTAXANTHIN SỬ DỤNG HỆ MANG HẠT LIPID RẮN

Tô Xuân Thắng[1], Nguyễn Hoài Nam[1], Nguyễn Xuân Trường[2], Phạm Hồng Nam[1], Nguyễn Thị Luyến[3], Vương Thị Kim Oanh[1,*]

[1]Trung tâm Vật liệu y sinh tiên tiến, Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, Số 18 Hoàng Quốc Việt, Nghĩa Đô, Hà Nội
[2]Khoa Khoa học vật liệu và Năng lượng, Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, Số 18 Hoàng Quốc Việt, Nghĩa Đô, Hà Nội
[3]Trường Đại học Khoa học, Đại học Thái Nguyên, Thành phố Thái Nguyên

*Email: oanhvtk@ims.vast.ac.vn

Tóm tắt:

Astaxanthin (AST), chất chống oxy hóa mạnh từ vi tảo *Haematococcus pluvialis*, rất dễ phân hủy do nhạy cảm với ánh sáng, nhiệt độ và oxy. Để cải thiện độ ổn định, AST được vi bao bằng sodium oleate và phủ thêm chitosan nhằm tăng khả năng bảo vệ. Ảnh hưởng của nồng độ chitosan đến kích thước hạt, thế zeta, hiệu suất bao bọc và độ bền được khảo sát. Kết quả cho thấy thế zeta tăng từ -136,1 mV lên 62,8 mV sau khi phủ chitosan, trong khi hiệu suất bao bọc gần như không đổi. Kích thước hạt dao động mạnh ở vùng zeta gần 0 mV (|zeta| < 10 mV), phản ánh nguy cơ mất ổn định. Đặc biệt, khả năng bảo vệ AST tăng 67-216 % so với dạng cao khô không bao, khẳng định tiềm năng của lớp phủ chitosan trong duy trì độ ổn định và hoạt tính chống oxy hóa của AST.

Keywords: Lớp bọc chitosan, lipid rắn, astaxanthin, *Haematococcus pluvialis*.

GIỚI THIỆU

Astaxanthin (AST) là một hợp chất thuộc nhóm carotenoid, được ghi nhận là một trong những chất chống oxy hóa mạnh nhất tồn tại trong tự nhiên [1]. AST phân bố rộng rãi trong nhiều loài sinh vật, bao gồm giáp xác như tôm [2], cá hồi [3], các loài vi nấm Xanthophyllomyces dendrorhous [4] và Phaffia rhodozyma [5], cũng như vi tảo Tetradesmus obliquus và Haematococcus pluvialis [6]. Nhờ đặc tính sinh học ưu việt, AST hiện được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực như dược phẩm, mỹ phẩm và thực phẩm. Trong đó, ứng dụng phổ biến và được biết đến rộng rãi nhất là làm tác nhân tạo màu đỏ đặc trưng cho các loài thủy sản như tôm và cá [7].

Tuy nhiên, do đặc tính là một hợp chất chống oxy hóa có hoạt tính cao, astaxanthin (AST) rất dễ bị suy giảm hàm lượng thông qua các quá trình sấy và bảo quản [8]. Nghiên cứu của Faruq Ahmed và cộng sự cho thấy hàm lượng AST giảm đáng kể khi bảo quản ở 20 °C, với mức suy giảm 23,3 ± 6,7 % sau 3 tuần và 70 ± 5,3 % sau 20 tuần. Ngay cả khi bảo quản ở -20 °C và 4 °C, tốc độ phân hủy vẫn lần lượt đạt 12,3 ± 3,1 % và 28 ± 4,2 % sau 20 tuần, cho thấy quá trình phân hủy không thể được ngăn chặn hoàn toàn chỉ bằng điều chỉnh nhiệt độ. Do đó, để nâng cao hiệu quả ứng dụng của AST, cần phát triển các chiến lược bảo vệ nhằm hạn chế tối đa sự phân hủy của hợp chất này.

Vi bọc là kỹ thuật tạo lớp màng siêu mỏng bao quanh hoạt chất nhằm bảo vệ, kiểm soát giải phóng và cải thiện khả năng phân tán [9]. Các nghiên cứu trước đây cho thấy vi bọc bằng casein hoặc PLGA giúp duy trì hàm lượng astaxanthin (AST) cao hơn so với dạng tự do, tuy nhiên đa số sử dụng AST tinh khiết (> 90 %), trong khi AST chiết xuất thực tế chỉ đạt 10-30 % độ tinh khiết [10].

Trong nghiên cứu này, AST được chiết xuất từ vi tảo *Haematococcus pluvialis*, tinh chế loại bỏ tạp chất và vi bọc bằng hệ potassium oleate (PO) - chitosan. Hệ vi bọc PO-chitosan hình thành cấu trúc microcapsule bền vững, giúp bảo vệ AST khỏi oxy, ánh sáng và nhiệt, đồng thời cải thiện khả năng phân tán. Hiệu quả bảo quản được đánh giá qua hai phương pháp làm khô (sấy nhiệt đối lưu, sấy thăng hoa) và các điều kiện lưu trữ khác nhau. Kết quả kỳ vọng khẳng định hiệu quả của công nghệ vi bọc PO-chitosan trong bảo vệ AST, mở ra ứng dụng tiềm năng trong thực phẩm, dược phẩm và mỹ phẩm.

THỰC NGHIỆM

Hóa chất, nguyên liệu

Bột vi tảo *Haematococcus pluvialis* được cung cấp bởi Công ty Cổ phần ABR. H_2SO_4, ethyl acetate, hexan, ethanol và chuẩn astaxanthin (AST) mua từ Sigma-Aldrich (Mỹ). Kali oleat (PO) và chitosan mua từ Macklin (Trung Quốc).

Quy trình chế tạo mẫu từ bột vi tảo H. pluvialis

Cân 50,0 ± 0,1 g bột *H. pluvialis* cho vào bình nón 1.000 mL, thêm 500 mL H_2SO_4 0,2 % (v/v), khuấy đều, bổ sung 310 mL n-hexan và 170 mL ethyl acetate, khuấy 120 phút, để tách pha và thu lớp dung môi hữu cơ, cô quay ở 60 °C thu cao chiết thô. Lấy 10,0 ± 0,1 g cao chiết, hòa tan trong 100 mL KOH 0,1 M/ethanol, đun hồi lưu 60 °C trong 2 giờ, sau đó thêm nước và dung môi, khuấy, tách pha và thu cao chiết tinh khiết. Cân 1,00 ± 0,05 g cao chiết, hòa tan trong hỗn hợp ethyl acetate/n-hexan, thêm PO (0,05-0,5 g), nhỏ giọt vào 500 mL dung dịch chitosan (pH 4,8-5,2), bay hơi dung môi ở 50 °C trong 24 giờ và sấy phun để thu AST vi bọc.

Đặc trưng tính chất hóa lý

Các kết quả phân tích phân bố kích thước hạt và điện tích bề mặt hạt được thực hiện trên thiết bị Malvern Zetasizer.

Phương pháp xác định hàm lượng AST trong mẫu

Cân 1,00 ± 0,02 g AST vi bọc, hòa tan tron 100 mL H_2SO_4 0,2 %/ethanol 50 % trong 10 phút. Thêm 100 mL ethyl acetate, khuấy 60 phút, tách pha. Lấy 1 mL dịch chiết, pha loãng đến 25 mL bằng ethyl acetate, siêu âm 10 phút để đồng nhất. Dung dịch được phân tích UV-Vis (SP-UV1100, DLAB) tại 480 nm và tính hàm lượng theo công thức

$$\text{Abs} = \frac{0{,}2027\text{E}}{k} + 0{,}5068$$

trong đó: E là nồng độ AST trong vi tảo (tính theo g AST/g khô); Abs là cường độ ánh sáng; k là hệ số làm giàu hoặc pha loãng.

Đánh giá độ ổn định của AST trong quá trình bảo quản ở nhiệt độ phòng

Độ ổn định được đánh giá qua sự phân hủy AST ở 25 °C trong túi zip giấy bạc, với mẫu lấy tại các mốc 30, 60 và 90 ngày. Độ phân hủy được tính theo công thức:

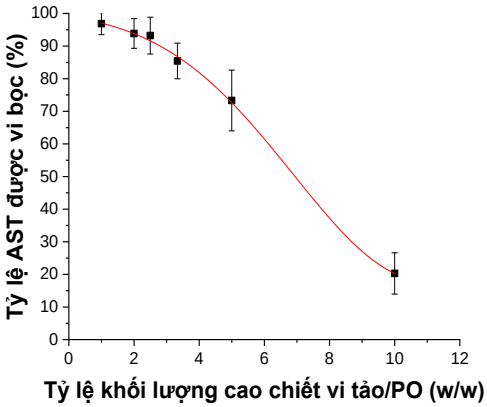
$$H_n = \left(1 - \frac{E_n}{E_0}\right) \times 100\%$$

trong đó: H_n là độ phân hủy tại ngày thứ n: E_n là nồng độ astaxanthin trong chất rắn tại ngày thứ n; E_0 là astaxanthin trong chất rắn tại ngày đầu tiên.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Kết quả phân tích trung tính chất hóa lý

Hình 1 cho thấy hiệu suất vi bọc AST phụ thuộc vào tỷ lệ cao chiết/PO. Nhờ khả năng hòa tan trong dung môi kém phân cực, hiệu suất đạt > 90 % ngay cả khi PO chỉ chiếm 40 % khối lượng cao chiết. Trong điều kiện này, PO cho hiệu quả tương đương lecithin nhưng với lượng chất bọc ít hơn ~ 70 %, có thể do khác biệt về mật độ điện tích hoặc cơ chế hình thành vi bọc [11].

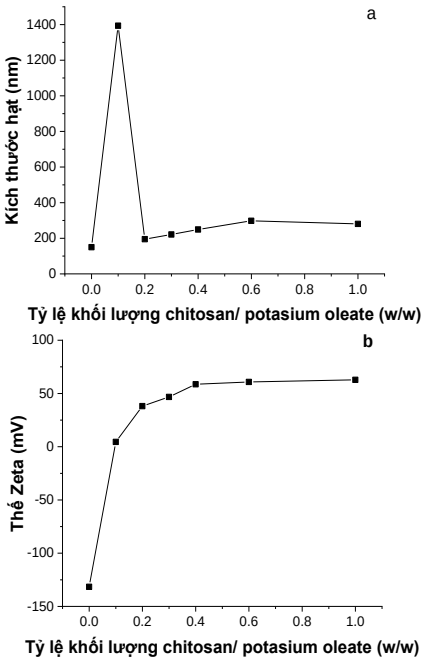


Hình 1: Mối liên hệ tương quan giữa tỷ lệ khối lượng cao chiết vi tảo/PO và tỷ lệ AST được vi bọc

Dựa trên Hình 1, mối quan hệ tương quan giữa tỷ lệ khối lượng astaxanthin (AST) được vi bọc và tỷ lệ khối lượng giữa cao chiết vi tảo và chất bọc potassium oleate (PO) có thể được mô tả thông qua quá trình khớp đường cong, sử dụng hàm Gauss theo công thức:

$$H = 101{,}23 - \frac{848{,}95}{8{,}14 \times \sqrt{\frac{\pi}{2}}} \times e^{-2\times\left(\frac{x-10{,}95}{8{,}14}\right)^2}$$

Hiệu suất vi bọc (H, %) phụ thuộc vào tỷ lệ khối lượng cao chiết/PO (x, w/w). Để đạt > 90 %, tỷ lệ này cần < 3; trong nghiên cứu chọn 2,5 làm tối ưu. Hình 2 cho thấy bổ sung chitosan làm kích thước hạt biến động theo sự thay đổi thế Zeta: tăng khi gần 0 mV (giảm lực đẩy, keo tụ) và ổn định trở lại khi thế Zeta chuyển dương nhờ chitosan. Điều này chứng tỏ lớp phủ chitosan đã hình thành, phù hợp với Leiming Guo và cộng sự [12].

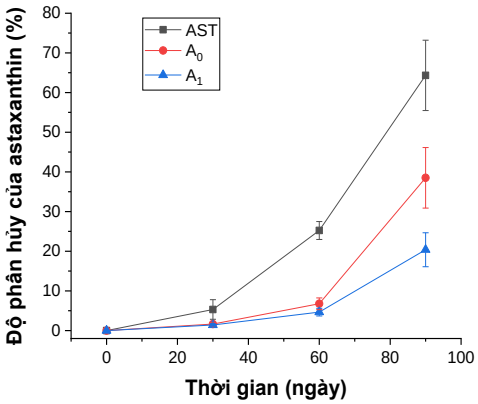


Hình 2: Kết quả đo kích thước hạt phân tán động (2a) và thế Zeta của hạt (2b) theo các tỷ lệ khối lượng chitosan/PO khác nhau

Từ kết quả trên, nhằm đánh giá khả năng ổn định của lớp phủ chitosan trên bề mặt hạt lipid rắn mang astaxanthin, ba mẫu được lựa chọn để phân tích, bao gồm: AST (cao chiết astaxanthin), A0 (hạt lipid rắn không phủ chitosan) và A1 (hạt lipid rắn được phủ chitosan với tỷ lệ chitosan/PO bằng 0,2).

Kết quả đánh giá độ ổn định astaxanthin

Kết quả phân tích độ phân hủy của astaxanthin trong ba mẫu AST, A0 và A1 được trình bày trong Hình 3.



Hình 3: Độ phân hủy của astaxanthin trong các mẫu phân tích

Kết quả cho thấy tốc độ phân hủy AST ở ba mẫu AST, A0 và A1 tương tự nhau trong 30 ngày đầu, nhưng khác biệt rõ sau 60 ngày tiếp theo. Theo C. A. Ortiz và cộng sự [13], quá trình phân hủy AST gồm ba giai đoạn: phân hủy nhanh phần chưa vi bao, chậm dần khi được bảo vệ trong lớp màng, và tăng nhanh khi màng bảo vệ suy yếu. Trong nghiên cứu này, do xử lý cô đặc nhiệt trước khi phân tích, phần AST chưa vi bao nhiều khả năng đã bị phân hủy hoàn toàn, tương tự quan sát của Kutloano và cộng sự [14].

Sau 90 ngày bảo quản, mẫu A1 (có lớp phủ chitosan) chỉ phân hủy 47,08 %, thấp hơn đáng kể so với A0. Kết quả khẳng định vai trò bảo vệ của chitosan, vượt trội hơn so với các hệ vi bọc bằng Gum Arabic, whey protein-maltodextrin hay lecithin [15]. Cơ chế này có thể xuất phát từ đặc tính kháng khuẩn và tạo màng bán thấm của chitosan, giúp hạn chế oxy hóa và phân hủy AST [16].

Mặc dù lớp phủ chitosan cải thiện đáng kể độ ổn định của astaxanthin, mức phân hủy vẫn cao hơn so với một số sản phẩm thương mại. Do đó, việc kết hợp chitosan với phụ gia chống oxy hóa hoặc tác nhân bổ trợ để tạo hệ vi bọc đa lớp có thể mang lại hiệu quả bảo vệ vượt trội.

KẾT LUẬN

Kết quả cho thấy lớp phủ chitosan giúp giảm đáng kể sự phân hủy AST, chỉ còn 68,32 % so với AST tinh chế và 47,08 % so với hạt lipid rắn không phủ. Chitosan vừa tạo hàng rào cơ học chống oxy và ẩm, vừa ổn định hệ nhờ đặc tính kháng khuẩn và điện tích dương, qua đó hạn chế quá trình oxy hóa carotenoid. Với ưu thế này, vi bọc chitosan có tiềm năng ứng dụng trong dược phẩm và thực phẩm chức năng. Tuy nhiên, để triển khai công nghiệp, cần tối ưu độ dày màng, tỷ lệ phối trộn chitosan/PO và khả năng kết hợp với polyme sinh học khác nhằm nâng cao hiệu quả bảo vệ và giảm chi phí. Tương lai, việc phát triển hệ vi bọc đa lớp hoặc tích hợp thêm chất chống oxy hóa/ổn định sinh học có thể kéo dài thời gian bảo quản và mở rộng ứng dụng của AST.

Lời cảm ơn: Công trình này được thực hiện với sự hỗ trợ về kinh phí của đề tài Bộ, ngành, địa phương cấp Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, mã số UDNGDP.03/24-25.

Tài liệu tham khảo

1. S. Kumar et al., Journal of Basic Microbiology, 62, 9, 1064-1082 (2022).
2. F. Milano et al., Process Biochemistry, 156, 308-316 (2025).
3. P. Lu et al., Food Chemistry, 482, 144024 (2025).

4. Y. Lee et al., Biotechnology and Bioprocess Engineering (2025).
5. J. Sun et al., Microbial Cell Factories, 24, 1, 100 (2025).
6. J.J. Huang et al., Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 1-35 (2020).
7. Y. J. Lin et al., Scientific Reports, 13, 1, 2248 (2023).
8. F. Ahmed et al., Food Research International, 74, 231-236 (2015).
9. O.S. Ingale et al., Discover Food, 5, 1, 148 (2025).
10. X.P. Wang et al., Journal of Dairy Science, 107, 1, 141-154 (2024).
11. D. Marín et al., Food Chemistry, 245, 525-535 (2018).
12. L. Guo et al., Colloid and Polymer Science, 297, 11, 1455-1463 (2019).
13. C.A.O. Sánchez et al., LWT, 14, 111476 (2021).
14. K. Mangope et al., Applied Food Research, 5, 2, 101200 (2025).
15. C.B. Garza et al., Food Research International, 54, 1, 641-649 (2013).
16. I.H. Ciapara et al., Carbohydrate Polymers, 56, 1, 41-45 (2004).

VẬT LIỆU SIÊU HẤP PHỤ TRÊN NỀN POLYMER SINH HỌC - ĐỊNH HƯỚNG ỨNG DỤNG MÔI TRƯỜNG

Nguyễn Ngọc Thủy*, Trương Văn Danh, Lê Thanh Xuân, Nguyễn Xuân Khôi, Nguyễn Võ Gia Bảo, Nguyễn Dương Khải

Khoa Khoa học và Công nghệ Vật liệu, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh, Số 227 Nguyễn Văn Cừ, Chợ Quán, Thành phố Hồ Chí Minh

*Email: nnthuy@hcmus.edu.vn

Tóm tắt:

Nước là nguồn tài nguyên quan trọng đối với sự sống trên Trái đất, nhưng thực trạng biến đổi khí hậu cùng những tác động ô nhiễm do con người gây ra khiến cho nguồn nước tự nhiên ngày càng khan hiếm. Thế giới đã và đang đối mặt với vấn đề mất dần nguồn nước tự nhiên, do đó mà các phương pháp truyền thống gặp khó khăn và không đủ đáp ứng nhu cầu nước phục vụ sinh hoạt và cuộc sống. Phương pháp khai thác nước tử khí quyển sử dụng vật liệu siêu hấp phụ trong đề tài này là một trong những chiến lược tiềm năng và là nguồn nước thay thế hiệu quả, góp phần giải quyết vấn đề nước hiện nay. Điểm nổi bật vật liệu đi từ polymer sinh học từ nguồn phụ phẩm nông nghiệp và thủy hải sản đồi dào, giá thành rẻ, thân thiện môi trường, có tiềm năng thay thế các polymer tổng hợp trong khai thác. Vật liệu có khả năng trương nở trong nước hơn 700 % (w/w) và khả năng hấp phụ tại ẩm 90 %RH đạt hơn 50 % (w/w) tại nhiệt độ phòng so với khối lượng khô ban đầu của vật liệu, vật liệu có tốc độ giảm hấp nhanh và có khả năng tái sử dụng với sáu lần lặp, Tính chất hóa lý, hình thái cấu trúc xốp của vật liệu cũng được thể hiện qua kết quả FTIR, TGA, SEM.

Từ khóa: Vật liệu siêu hấp phụ, polymer sinh học, thu hoạch nước, giải pháp bền vững.

GIỚI THIỆU

Nước là một trong những nguồn tài nguyên không thể thiếu đối với sự sống của con người và sinh vật trên trái đất. Tuy nhiên, sự bùng nổ dân số đã kéo theo theo vấn đề ô nhiễm môi trường cùng những vấn đề về biến đổi khí hậu khiến chất lượng nước ngày càng giảm, đồng thời các vấn đề khan hiếm nguồn nước sạch càng gia tăng. Mặc dù trên thế giới, nhiều phương pháp đã được sử dụng để giải quyết vấn đề nước sạch nhưng những phương pháp hiện nay hoạt động thì phải dựa trên nguồn nước lỏng có sẵn, trong khi nguồn cung cấp đó rất hạn chế trong tình trạng hiện nay không đủ để đáp ứng nhu cầu tiêu thụ. Trong khi đó, bầu khí quyển Trái đất lưu trữ nước ở trạng thái giọt lỏng hay hơi ước tính chiếm 10 % nguồn nước sạch, cung cấp khoảng 10^{21} L tại bất kỳ thời điểm nào [1]. Do đó, chiến lược thu hồi nước từ hơi ẩm không khí là một trong những cách tiếp cận đầy hứa hẹn để mở ra hướng giải quyết tình trạng khan hiếm nhu cầu nước sạch nhiều nơi trên thế giới nói chung và Việt Nam nói riêng, đồng thời đây cũng là một nguồn nước thay thế hiệu quả.

Hiện nay, có nhiều phương pháp thu hồi nước từ khí quyển đã và đang được nghiên cứu trên thế giới tuy nhiên phương pháp sử dụng vật liệu polymer siêu hấp phụ (gọi tắc là SAP - vật liệu có khả năng trương nở và lưu trữ nước lỏng hơn 100 % khối lượng khô ban đầu của vật liệu [2]) có tiềm năng đầy hứa hẹn khi ứng dụng trong các thiết bị thu hồi nước từ không khí. Điều thu hút của vật liệu này là do khả năng hấp thu nước cao trong phạm vi độ ẩm rộng, dễ dàng xả nước nhanh trong các điều kiện khác nhau, cấu trúc kênh dẫn "tunnelable structures" và khả năng tương tác nước - polymer có thể điều chỉnh dễ dàng và chi phí vật liệu tương đối thấp. Dựa vào nguồn gốc, các vật liệu SAP có thể được phân loại là polymer tự nhiên và tổng hợp. Phần lớn những nghiên cứu ứng dụng thu hồi nước từ khí quyển hiện nay thường tập trung phát triển các vật liệu SAP dựa trên các polymer tổng hợp, như polyacrylic acid (PAA) và polyacrylamide (PAM), và đặc biệt là poly (N-isopropyl acrylamide) hay Poly(NIPAM) vì các ưu điểm chi phí thấp, tuổi thọ dài và tỷ lệ hấp thu nước cao, nhưng những vật liệu polymer tổng hợp có các đặc tính không phân hủy có thể gây ra các tác dụng phụ đối với môi trường và sự phát triển của thực vật sau khi sử dụng [1-4]. Trong khi đó, các vật liệu SAP dựa trên các polymer tự nhiên, giá thành rẻ với sản lượng dồi dào, thân thiện với môi trường, có khả năng phân hủy sinh học và có khả năng tái tạo là những vật liệu tiềm năng. Tuy nhiên, số lượng nghiên cứu vật liệu siêu hấp thu từ các nguồn polymer tự nhiên cho ứng dụng thu nước từ không khí tính tới thời điểm hiện nay không nhiều [5].

Do đó, trong công trình nghiên cứu này, vật liệu SAP trên nền polymer sinh học từ nguồn phụ phẩm nông nghiệp và thủy hải sản được nghiên cứu tổng hợp với quy trình đơn giản. Vật liệu có khả năng trương nở trong nước hơn 700 % (w/w) và khả năng hấp phụ tại ẩm 90 %RH đạt hơn 50 % (w/w) tại nhiệt độ phòng so với khối lượng khô ban đầu của vật liệu, vật liệu có tốc độ giảm hấp nhanh và có khả năng tái sử dụng. Các tính chất hóa lý và hình thái của vật liệu cũng được nghiên cứu.

THỰC NGHIỆM

Chitosan (CTS) (Mw = 110 kDa, DD% = 90 %) cung cấp từ Trung tâm VINAGAMMA. Sodium hydroxide (NaOH), methanol (CH_3OH), ethyl alcohol (EtOH), isopropanol, acetone, glutaraldehyde (GA), lactic acid, mono chloroacetic acid, barium chloride dihydrate ($BaCl_2.2H_2O$) mua từ JHD Chemical (Xilong, China). Nước cất được dùng cho toàn bộ thí nghiệm. Cellulose được dùng trong nghiên cứu thu được từ quy trình tách chiết vỏ trấu đã được công bố trong công trình trước [6].

Quy trình tổng hợp SAP

Carboxylmethyl cellulose (MC) được tổng hợp theo quy trình sau: Sợi cellulose khô tách từ vỏ trấu được ngâm với dung môi isopropanol, khuấy cơ trong thời gian tại nhiệt độ phòng trước khi thêm lần lượt dung dịch A (gồm NaOH rắn hòa tan trong 10 mL nước cất) và dung dịch B (gồm monochloroacetic acid hòa tan trong 10 mL nước cất) được chuẩn bị vào hệ. Sau đó hệ được gia nhiệt rồi giữ hệ phản ứng trong 3 giờ. Sau phản ứng, phần rắn được lọc, rửa sạch bằng ethanol. Cuối cùng, phần rắn được sấy khô đến khối lượng không đổi tại 60 °C. Sản phẩm MC thu được được sử dụng như nguồn vật liệu kết hợp với chitosan để tạo vật liệu SAP.

Hòa tan hoàn toàn CTS với dung dịch lactic acid 2 % (v/v) trong cốc A, trong khi đó hòa tan MC thu được với nước cất trong cốc B. Nhỏ chậm dung dịch trong cốc B vào cốc A (với tỉ lệ khối lượng CTS:MC là 1:1). Hệ khuấy từ tại nhiệt độ phòng trong 30 phút trước khi thêm GA với hàm lượng 5 % (w/w). Hệ tiếp tục phản ứng trong 8 giờ tại nhiệt độ phòng trước khi được rót vào khuôn và cấp đông. Sau đó hệ được sấy đông khô trong 24 h sẽ thu được vật liệu SAP nguồn gốc sinh học.

Phân tích tính chất vật liệu

Các nhóm chức hóa học đặc trưng của vật liệu được phân tích bằng phổ hồng ngoại biến đổi Fourier được ghi bằng máy đo quang phổ FTIR NICOLET 6700 - Hãng Thermo. Độ bền nhiệt của vật liệu được xác định thông qua phương pháp phân tích nhiệt trọng lượng (TGA) trên máy Labsys Evo (TG-DSC 1600) - Hãng Setaram, trong môi trường khí nitrogen với tốc độ gia nhiệt là 10 °Cphút^{-1}. Hình thái bề mặt mẫu được quan sát bằng phương pháp phân tích kính hiển vi điện tử quét SEM trên máy S-4800 SEM instrument - Hãng Hitachi.

Khả năng trương nở trong nước và khả năng thu ẩm của SAP được thự hiện như sau: Mẫu SAP khô hoàn toàn được cắt kích thước 1 cm × 1 cm × 1 cm được xác định khối lượng ban đầu trước khi ngâm trong nước cất. Trong suốt quá trình ngâm, mẫu sẽ được cân khối lượng đến khi lượng nước lưu trong mẫu đạt bão hòa không đổi trong 30 phút. Tương tự đối với thí nghiệm kiểm tra khả năng thu ẩm của vật liệu tại độ ẩm 90 %RH. Khả năng thu nước và thu ẩm của SAP được đánh giá bằng thực nghiệm theo công thức (1.1).

$$Q_w(\%) = \frac{W_t - W_o}{W_o} \times 100 \qquad (1.1)$$

trong đó: Q_w (%) là phần trăm hàm lượng nước trên 1 g vật liệu, W_t là khối lượng SAP bị hydrate hóa tại thời gian t, W_o là khối lượng khô ban đầu của SAP.

Khả năng giải hấp của SAP được thực hiện dưới mặt trời mô phỏng bằng bóng đèn 200 Watts. Cụ thể, vật liệu SAP được hydrate hóa đạt trạng thái bão hòa sẽ được phơi dưới mặt trời mô phỏng sao cho cường độ sáng đạt 1 kWm^{-2}. Hàm lượng nước lưu trữ trong mẫu SAP theo thời gian giải hấp sẽ đánh giá bằng thực nghiệm theo công thức (1.2).

$$R(\%) = \frac{W_t - W_o}{W_e - W_o} \times 100 \qquad (1.2)$$

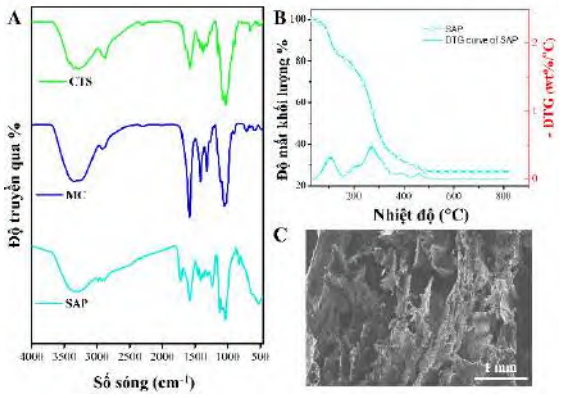
trong đó: R là lượng nước trong mẫu SAP, W_o là khối lượng khô ban đầu của SAP, W_e là khối lượng SAP được hydrate hóa đạt trạng thái bão hòa, W_t là khối lượng SAP theo thời gian t.

Khả năng tái sử dụng cũng như độ bền của vật liệu SAP cũng được khảo sát theo chu kỳ sáu lần hấp phụ - giải hấp. Quá trình hấp phụ của SAP thực hiện trong môi trường ẩm 90 %RH, tại nhiệt độ phòng trong 24 giờ trước khi giải hấp dưới ánh mặt trời mô phỏng trong 1,5 giờ. Tất cả kết quả khảo sát là kết quả trung bình của ba lần lặp.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Tính chất hóa lý và hình thái vật liệu SAP nguồn gốc sinh học

Các nhóm chức và liên kết hóa học đặc trưng của vật liệu được xác định qua phương pháp FTIR và kết quả thể hiện trong Hình 1A.



Hình 1: (A) Phổ FTIR của CTS, MC và SAP; (B) Đường cong TGA/DTG của SAP; (C) Ảnh SEM của vật liệu SAP

So với các thành phần chính ban đầu tạo nên SAP, phổ FTIR của vật liệu SAP cũng cho thấy xuất hiện các vùng đỉnh đặc trưng của cả CTS và MC. Cụ thể, tín hiệu rộng tại vùng 3800-3200 cm^{-1} cho thấy có sự chồng lắp của liên kết -OH và liên kết -NH có trong CTS và MC. Tín hiệu dao động kéo dãn đối xứng và bất đối xứng của liên kết -CH cũng xuất hiện ở vùng số sóng 2955-2825 cm^{-1}. Các dao động uốn của liên kết -OH và dao động kéo dãn của liên kết -C-O của CTS/MC lần lượt xuất hiện ở 1323 cm^{-1} và 1048 cm^{-1} trong phổ FTIR của SAP. Ngoài ra, các đỉnh đặc trưng của CTS như liên kết -C=O (amide I), và dao động kéo dãn của liên kết -C-N (amide III) cũng tìm thấy ở trên phổ FTIR của SAP với cường độ thấp hơn so với CTS ban đầu lần lượt tại 1639 cm^{-1} và 1320 cm^{-1}. Sự khác biệt đáng chú ý trong FTIR của SAP chính là sự xuất hiện đỉnh mới tại 1578 cm^{-1} mà mất đi đỉnh hấp thu amide II (1574 cm^{-1}) so với CTS ban đầu. Điều này minh chứng cho tương tác tĩnh điện của MC và CTS thông qua nhóm $-COO^-$ và $-NH_3^+$. Sự khâu mạch giữa GA và CTS/MC cũng được thể hiện qua các tính hiệu mới ở 1719 cm^{-1} (dao động C=N trong imines), 1074 cm^{-1} và 1233 cm^{-1} (dao động C-N) và 1036 cm^{-1} (dao động nhóm acetal).

Tính chất nhiệt của vật liệu được xác định qua phương pháp TGA và kết quả được thể hiện trong hình 1B. Đường cong TGA/DTG của SAP cho thấy quá trình bay hơi ẩm trong mẫu diễn ra qua hai vùng I và II. Vùng I bắt đầu ở 36 °C đến 105,1 °C được cho là do các phân tử nước liên kết với nhóm amine trong SAP. Vùng II xảy ra hở vùng nhiệt độ cao hơn vùng I, vùng này bắt đầu ở khoảng nhiệt độ 154,3 °C. Vùng II này được cho là do quá trình cắt dứt các liên kết giữa phân tử nước với các nhóm chức hydroxyl trong vật liệu SAP. Tổng lượng hơi ẩm mất trong hai giai đoạn này khoảng 27,87 % khối lượng. Vùng phân hủy chính của SAP cũng tương tự hai thành phần ban đầu khi nhiệt độ tăng cao hơn 220 °C. Nguyên nhân là do phân hủy chuỗi mạch chính của liên kết glycoside cũng như vòng pyranose của CTS và MC. Tuy nhiên quá trình khâu mạch và tương tác giữa hai thành phần chính với GA giúp SAP bền nhiệt hơn và hàm lượng tro còn lại là 26 % khối lượng.

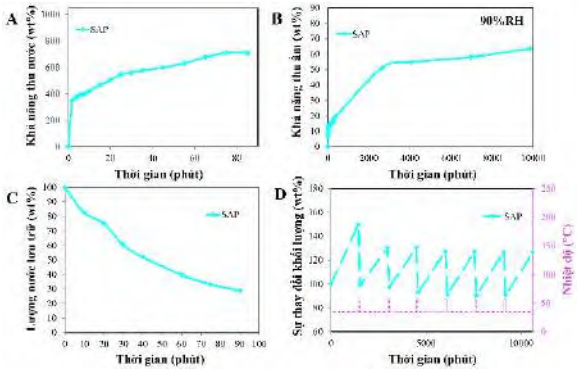
Hình thái của SAP cũng được phân tích qua phương pháp SEM và kết quả thể hiện Hình 1C. Kết quả ảnh SEM cho thấy mẫu SAP có cấu trúc xốp rỗng kích thước phân tầng từ cấp độ nano đến micro. Kích thước lỗ xốp phân bố tập trung ở 23-523 µm, đóng vai trò như những kênh dẫn cho quá trình khuếch tán và hấp phụ hơi ẩm từ bên ngoài vào trong khoang xốp của SAP.

Khả năng thu nước và giải hấp

Khả năng trương nở, hấp phụ ẩm, khả năng giải hấp và tái sử dụng của vật liệu SAP nguồn gốc sinh học được thể hiện qua Hình 2.

Khả năng trương nở trong môi trường nước của SAP có nguồn gốc polymer sinh học được thể hiện ở Hình 2A. Kết quả cho thấy vật liệu SAP này có khả năng trương nở và lưu trữ gấp hơn một trăm lần khối lượng khô ban đầu, cụ thể khả năng trương nở bão hòa đạt 709,76 % (w/w). Rõ ràng cấu trúc xốp cao và nhiều nhóm chức ưa nước trong cấu trúc của SAP giúp vật liệu thu giữ nước hiệu quả. Kết quả thu ẩm tại độ ẩm 90 %RH trong Hình 2B của SAP cũng cho thấy khi tiếp xúc với hơi ẩm, khối lượng của vật liệu tăng nhanh và khả năng lưu trữ hơi ẩm của vật liệu đạt 63 % (w/w) so với khối lượng khô ban đầu. Khi tiến hành giải hấp dưới ánh mặt trời mô phỏng có cường độ ~1 kWm^{-2}, trong khoảng 90 phút, SAP có thể giải hấp 72 % (w/w) lượng nước lưu trữ trong mẫu sau khi đạt bão hòa trong độ ẩm 90 %RH (Hình 2C). Khả năng tái sử dụng của SAP cũng là một trong những yếu tố quan trọng cho định hướng ứng dụng thực tế được thể hiện ở Hình 2D. Kết quả cho thấy khả năng thu ẩm của SAP có giảm nhẹ so với chu kỳ đầu, tuy nhiên khả năng thu ẩm vẫn không đổi suốt 5 chu kỳ tiếp theo và vẫn giữa 80,20 % khả năng thu ẩm so với ban đầu. Kết quả nghiên cứu cho thấy tiềm năng thay thế các loại

SAP từ polymer nguồn gốc dầu mỏ khi tính chất hấp phụ giải hấp ẩm của SAP trên nền CTS và MC cao hơn so với công bố trước [7, 8].



Hình 2: (A) Khả năng trương nở của SAP ở môi trường nước; (B) Khả năng hấp phụ ẩm của SAP trong môi trường độ ẩm 90 %RH; (C) Khả năng giải hấp của vật liệu SAP dưới điều kiện 1 kWm^{-2}; (D) Chu kỳ hấp phụ giải hấp hơi ẩm của vật liệu SAP trong điều kiện 90 %RH và dưới mặt trời mô phỏng 200 W

KẾT LUẬN

Vật liệu siêu hấp phụ SAP thân thiện môi trường được tổng hợp từ các polymer sinh học nguồn gốc phụ phẩm nông nghiệp và thủy hải sản được tổng hợp thành công qua quy trình đơn giản, kinh phí thấp và có tiềm năng mở rộng quy mô. Kết quả nghiên cứu cho thấy vật liệu SAP tự nhiên có cấu trúc xốp rỗng phân tầng có kích thước lỗ xốp trong khoảng 23-523 µm, cùng với những nhóm chức ưa nước giúp vật liệu đạt khả năng trương nở hơn 700 % (w/w) trong môi trường nước và khả năng thu ẩm 63 % (w/w) trong môi trường 90 %RH. Dưới điều kiện ánh sáng mặt trời mô phỏng, vật liệu có khả năng giải phóng 72 % (w/w) lượng hơi ẩm được lưu trữ. Điều đó cho thấy SAP trên nền CTS và MC là một vật liệu tiềm năng với khả năng trương nở tốt, hút ẩm cao và giải hấp nhanh của cùng với đó là khả năng tái sử dụng của vật liệu hiệu quả qua sáu chu kỳ hấp phụ giải hấp. Từ đó, cho thấy vật liệu này có khả năng thay thế các vật liệu SAP tổng hợp trên các polymer nguồn gốc hóa dầu đã và đang được nghiên cứu hiện nay. Đồng thời nghiên cứu còn mở ra nền tảng phát triển vật liệu SAP trên cơ sở polymer sinh học cho định hướng ứng dụng thu hoạch nước từ khí quyển ở những nghiên cứu tiếp theo.

Lời cảm ơn: Nguyễn Ngọc Thủy được tài trợ bởi Chương trình học bổng đào tạo thạc sĩ, tiến sĩ trong nước của Quỹ Đổi mới sáng tạo Vingroup (VINIF), mã số VINIF.2024.TS.016

Tài liệu tham khảo

1. X. Zhou et al., ACS Materials Letters, 2, 671-684 (2020).
2. J. Li et al., Separation and Purification Technology, 363, 132074 (2025).
3. H. Park et al., ACS Applied Materials & Interfaces, 14, 2237-2245 (2022).
4. W. Cheng et al., e-Polymers, 17, 95-106 (2016).
5. S. Li et al., Sustainability, 15, 848 (2023).
6. N.T. Nguyen et al., Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 108, 150-158 (2022).
7. H. Mittal et al., Sci. Rep, 12, 5626 (2022).
8. K. Matsumoto et al., Nat. Commun, 9, 2315 (2018).

CẢM BIẾN MIỄN DỊCH QUANG HỌC KHÔNG GÁN NHÃN DỰA TRÊN ỐNG NANO TiO_2 ĐỂ PHÁT HIỆN VIRUS RUBELLA

Vũ Đan Vy[1], Nguyễn Ngọc Phương Thảo[1], Nguyễn Kim Ánh[1], Nguyễn Phương Thảo[1], Lê Ngọc Anh[1], Nguyễn Trường Giang[2], Trương Quốc Phong[2], Vũ Công Mạnh[3], Phạm Hùng Vượng[3,4,*]

[1]Trường Điện - Điện tử, Đại học Bách khoa Hà Nội, Số 01 Đại Cồ Việt, Bạch Mai, Hà Nội
[2]Trường Hoá và Khoa học Sự sống, Đại học Bách khoa Hà Nội, Số 01 Đại Cồ Việt, Bạch Mai, Hà Nội
[3]Trường Vật liệu, Đại học Bách khoa Hà Nội, Số 01 Đại Cồ Việt, Bạch Mai, Hà Nội
[4]Phòng thí nghiệm Vật liệu Y sinh, Đại học Bách khoa Hà Nội, Số 01 Đại Cồ Việt, Bạch Mai, Hà Nội

*Email: vuong.phamhung@hust.edu.vn

Tóm tắt:

Các bệnh truyền nhiễm do virus cấp tính gây ra cần được kiểm soát để bảo vệ sức khoẻ cộng đồng. Trong đó, nhiễm virus Rubella là vấn đề y tế quan trọng. Việc phát hiện sớm virus Rubella có vai trò then chốt trong kiểm soát sự lây lan của dịch bệnh. Trong nghiên cứu này, chúng tôi giới thiệu một cảm biến miễn dịch quang học mới để phát hiện virus Rubella. Cảm biến được phát triển dựa trên việc sử dụng màng titan dioxit (TiO_2) mỏng phủ trên đế titan (Ti), với đặc điểm phát quang (photoluminescence - PL) trong vùng ánh sáng khả kiến ở nhiệt độ phòng. Kháng thể đơn dòng (antiRubellaAb) đặc hiệu với kháng nguyên Rubella (RubellaAg) được cố định trực tiếp lên bề mặt màng TiO_2, tạo thành cấu trúc cảm biến (Ti/TiO_2/antiRubellaAb). Khi kháng thể tương tác với kháng nguyên Rubella (RubellaAg), cảm biến ghi nhận sự thay đổi cường độ PL, từ đó cho phép phát hiện Rubella một cách nhanh chóng và chọn lọc mà không cần gắn nhãn. Cảm biến cho thấy độ nhạy cao trong khoảng từ 10-10^4 virion/ml đối với RubellaAg. Kết quả này mở ra tiềm năng ứng dụng cảm biến quang học không gắn nhãn trong phân tích nhanh, đơn giản và hiệu quả để giám sát virus Rubella.

Từ khóa: Cảm biến, TiO_2, virus Rubella, quang học, kháng nguyên, kháng thể.

GIỚI THIỆU

Rubella (hay còn gọi là sởi Đức) là bệnh truyền nhiễm cấp tính do virus Rubella gây ra, thuộc họ *Matonaviridae*, chi *Rubivirus* thường lây truyền chủ yếu qua đường hô hấp, với thời gian ủ bệnh trung bình 12-23 ngày. Ở phụ nữ mang thai, đặc biệt trong ba tháng đầu, virus có thể lây qua nhau thai và gây Hội chứng Rubella bẩm sinh (Congenital Rubella Syndrome - CRS), gây ra các dị tật như điếc, đục thủy tinh thể hoặc bệnh tim bẩm sinh tạo gánh nặng về y tế và xã hội [1, 2]. Do đó, phát hiện sớm Rubella có ý nghĩa quan trọng trong sàng lọc và phòng ngừa dịch.

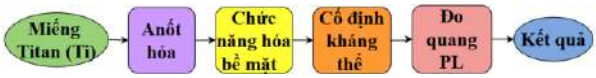
Phương pháp chẩn đoán Rubella hiện nay bao gồm ELISA (Enzyme-Linked Immunosorbent Assay) phát hiện kháng thể IgM/IgG và RT-PCR (Reverse Transcription Polymerase Chain Reaction) xác định RNA virus [3, 4]. ELISA là phương pháp khá phổ biến, có độ nhạy và độ đặc hiệu cao, trong khi RT-PCR có thể phát hiện virus ở giai đoạn sớm. Cả hai kỹ thuật trên đều đòi hỏi thiết bị chuyên dụng, môi trường xét nghiệm nghiêm ngặt và nhân lực phải được đào tạo, khiến việc triển khai ở tuyến y tế cơ sở hoặc trong môi trường xét nghiệm tại chỗ (point-of-care testing - POCT) trở nên khó khăn. Để khắc phục, cảm biến sinh học miễn dịch quang học không gán nhãn (label-free optical immunosensor) được nghiên cứu rộng rãi như một giải pháp thay thế tiềm năng [5]. Cảm biến dựa trên việc phát hiện trực tiếp sự thay đổi đặc tính quang học của vật liệu khi xảy ra tương tác kháng nguyên - kháng thể, không cần sử dụng enzyme hay chất đánh dấu. Ưu điểm của phương pháp này là tốc độ phân tích nhanh, chi phí thấp và đặc biệt phù hợp cho POCT [6, 7].

Titanium dioxide (TiO_2) là một vật liệu lý tưởng cho ứng dụng cảm biến sinh học nhờ tính trơ hóa học, khả năng tương thích sinh học, độ bền quang và đặc tính phát quang trong vùng khả kiến [8]. TiO_2 anatase được ưu tiên cho ứng dụng cảm biến y sinh nhờ diện tích bề mặt lớn và hoạt tính quang cao với bề mặt dễ dàng chức năng hóa với các phân tử silane, polymer hoặc phân tử sinh học (biomolecule), cho phép cố định ổn định các phân tử sinh học như enzyme, DNA hoặc kháng thể và duy trì hoạt tính sinh học của chúng. Đồng thời, cường độ phát quang của TiO_2 có thể thay đổi rõ rệt khi bề mặt vật liệu tương tác với phân tử sinh học [9]. Sự giảm cường độ Photoluminescence(PL) khi gắn kháng nguyên là kết quả của sự truyền điện tích không bức xạ mà

kháng nguyên đóng vai trò chất nhận hoặc cho electron tùy vào thế oxy hóa khử của chúng.

Từ đó, nghiên cứu này phát triển cảm biến quang học không gán nhãn dựa trên Ti/ TiO_2 cấu trúc ống, chức năng hóa bằng (3-Aminopropyltriethoxysilane) và Glutaraldehyde để cố định kháng thể anti-Rubella Ab. Kháng nguyên Rubella được phát hiện qua sự suy giảm cường độ phát quang (PL) do hình thành phức kháng nguyên-kháng thể, mang lại giải pháp phát hiện nhanh và chọn lọc.

THỰC NGHIỆM



Hình 1: Sơ đồ khối quy trình

1) Chế tạo màng oxit TiO_2 trên nền Titan (Ti)

Mẫu titan sau khi xử lý được anốt hóa trong dung dịch gồm NH_4F, H_2O và ethylene glycol trong 1 giờ. Sau quá trình anốt hóa, mẫu được sấy khô 2 giờ ở 60 °C rồi tiếp tục nung ở 400 °C nhằm chuyển lớp TiO_2 sang pha anatase.

2) Chức năng hoá bề mặt

Quá trình silan hóa được thực hiện nhằm đưa các nhóm chức amin (-NH_2) lên bề mặt vật liệu TiO_2. Mẫu sau khi anốt hóa và xử lý nhiệt được ngâm trong dung dịch APTES (3-Aminopropyltriethoxysilane) với nồng độ 1 % thể tích trong ethanol khan trong 4 giờ ở nhiệt độ phòng. Sau khi silan hóa, mẫu được rửa sạch bằng ethanol và sấy ở 100 °C. Tiếp theo, để tạo cầu nối aldehyde, mẫu được ngâm trong dung dịch glutaraldehyde (GA) 2 % (pha với H_2O) trong 1 giờ ở nhiệt độ phòng.

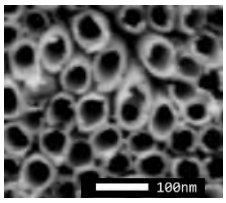
3) Cố định kháng thể trên bề mặt vật liệu

Kháng thể kháng Rubella được pha loãng trong PBS 1 % (tỉ lệ 1-100 lần) và nhỏ phủ đều 15 µL trực tiếp lên bề mặt vật liệu. Mẫu được ủ qua đêm ở 4 °C để kháng thể gắn ổn định nhờ nhóm aldehyde. Các vị trí aldehyde còn lại được chặn bằng BSA 1 % trong PBS để hạn chế liên kết không đặc hiệu. Cuối cùng, mẫu cảm biến được bảo quản ở 4 °C cho đến khi sử dụng.

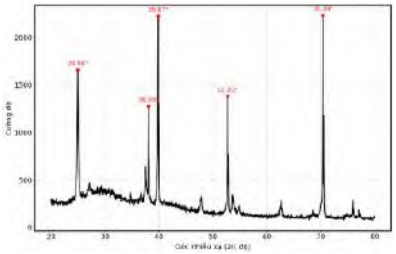
KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

1) Tính chất cấu trúc và khả năng quang học của ống nano TiO_2

Hình dạng màng TiO_2 có cấu trúc ống nano được quan sát bằng phép đo FESEM tại độ phóng đại 100.000 lần. Hình 2 cho thấy màng TiO_2 sau anốt hóa có cấu trúc ống nano rõ ràng, nhỏ và đều tạo ra diện tích bề mặt lớn, cung cấp nhiều vị trí cố định kháng thể và hấp phụ mẫu. Diện tích bề mặt lớn giúp tăng mật độ kháng thể gắn trên bề mặt, nâng cao khả năng bắt giữ mẫu mục tiêu và cải thiện độ nhạy của cảm biến [10-13].

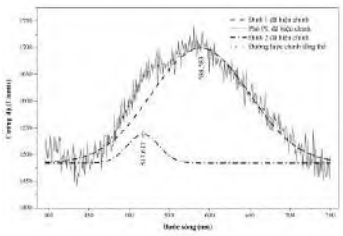


Hình 2: Ảnh FESEM của ống nano TiO_2



Hình 3: Phổ nhiễu xạ tia X của ống nano TiO_2

Phổ nhiễu xạ tia X (XRD) của mẫu TiO_2 cho thấy các đỉnh đặc trưng tại các góc $2\theta \approx 25°$, 38°, 40°, 53° và 70°, tương ứng với các mặt phẳng (101), (004), (200), (105) và (204) của pha anatase theo tiêu chuẩn JCPDS 21-1272 [14]. Anatase được biết đến là pha phổ biến và phù hợp cho các ứng dụng cảm biến sinh học nhờ diện tích bề mặt riêng lớn, khả năng hấp phụ tốt và chức năng hóa dễ dàng.

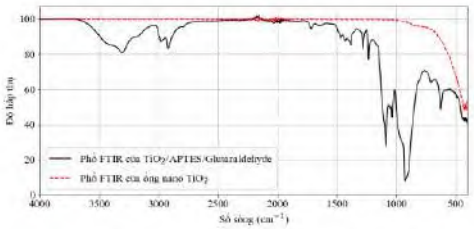


Hình 4: Phổ PL của ống nano TiO_2

Phổ phát quang (PL) của mẫu TiO_2 trong nghiên cứu này (Hình 4) cho thấy hai đỉnh phát xạ rõ rệt tại 517 nm và 589 nm, được tách riêng bằng phương pháp fitting Gaussian. Cả hai đỉnh này đều nằm trên 500 nm, cho thấy nguồn gốc phát quang chủ yếu xuất phát từ các mức bẫy nội băng (intraband trap states) hình thành do khuyết tật oxy (oxygen vacancies) hoặc các tâm Ti^{3+} trong mạng tinh thể [15-17].

2) Chức năng hoá bề mặt TiO_2 bằng Glutaraldehyde

Để kiểm chứng việc gắn thành công APTES và Glutaraldehyde lên bề mặt TiO_2, phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR) được sử dụng như được minh họa dưới Hình 5.

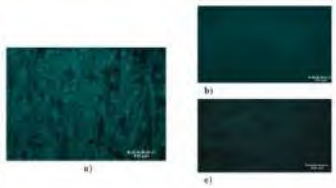


Hình 5: Phổ FTIR của ống nano TiO_2 (đường màu đỏ) và TiO_2/APTES/Glutaraldehyde (đường màu đen)

Phổ FTIR của mẫu TiO_2 đối chứng (đường đỏ, Hình 5) chỉ hiển thị các đỉnh dưới 500 cm^{-1}, tương ứng với dao động Ti-O-Ti, cho thấy bề mặt chưa có nhóm chức hữu cơ. Sau khi chức năng hóa với APTES (đường đen), xuất hiện các đỉnh mới: 584-688 cm^{-1} (Ti-O-Si), 1001-1100 cm^{-1} (Si-O-Si), 1231-1471 và 1592 cm^{-1} (-NH_2), cùng với 2862-2929 cm^{-1} (C-H) và 3291-3352 cm^{-1} (N-H/O-H), chứng minh sự gắn kết hiệu quả của APTES và sự hiện diện của các nhóm amin và -OH trên bề mặt TiO_2.

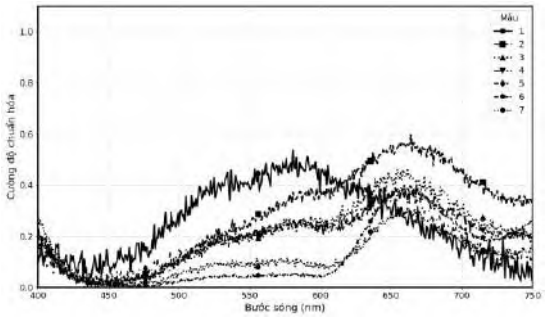
Kết quả FTIR của nghiên cứu này tương tự với các đỉnh được Kubiak và cộng sự ghi nhận trong vùng 3400-1600 cm^{-1} và 500-800 cm^{-1}[18]. Ngoài ra, nghiên cứu của Shalini Devi và cộng sự cũng nhấn mạnh vai trò bề mặt của TiO_2 trong tương tác sinh học, phù hợp với kết quả cố định kháng thể hiệu quả trên cảm biến này [19].

3) Tương tác giữa kháng nguyên (Ag-Rubella) với ống nano TiO_2 sau khi chức năng hoá bề mặt



Hình 6: Ảnh huỳnh quang laser quét hội tụ đồng tiêu của các mẫu: a)TiO_2/APTES/Glutaraldehyde, b) TiO_2/APTES/Glutaraldehyde/anti-R-Ab/BSA, c) TiO_2/APTES/Glutaraldehyde/anti-R-Ab/BSA/ Rubella-Ag

Hình 6 cho thấy sự thay đổi rõ rệt về cường độ huỳnh quang của bề mặt mẫu qua các giai đoạn xử lý. Ở Hình 6a, mẫu TiO_2/APTES/Glutaraldehyde phát quang mạnh, nhiều vùng sáng rõ và phân bố đồng đều, cho thấy mức huỳnh quang cao và đồng nhất. Sau khi cố định kháng thể và chặn BSA (Hình 6b), tín hiệu giảm, các vùng sáng ít nổi bật hơn và cường độ phát quang nhìn chung thấp hơn, bề mặt đồng đều nhưng kém rực rỡ. Khi gắn Rubella-Ag (Hình 6c), huỳnh quang thấp nhất, bề mặt tối rõ rệt, chỉ còn vài điểm sáng yếu. Quan sát trực tiếp ba ảnh này cho thấy xu hướng giảm dần cường độ huỳnh quang từ hình 6a → 6b → 6c, phản ánh sự thay đổi tín hiệu quang qua các bước chức năng hóa và xử lý, đồng thời minh chứng trực quan cho kết quả phổ PL.



Hình *7*: Phổ PL của TiO_2 trước và sau khi tương tác với kháng nguyên Rubella (1. TiO_2, 2. TiO_2/Aptes/Glutaraldehyde, 3. TiO_2/Aptes/Glutaraldehyde/anti-R-Ab/BSA, (4-7). TiO_2/Aptes/Glutaraldehyde/anti-R-Ab/BSA with different Rubella-Ag: 4. 10 virion/mL, 5. 10^2 virion/mL, 6. 10^3 virion/mL, 7. 10^4 virion/mL)

Khi lớp silane-GA đã được hình thành và kháng thể đơn dòng antiRubella (antiRAb) được cố định thông qua liên kết Schiff base [20], Sau khi phủ lớp protein chặn BSA, phổ PL của mẫu TiO_2/APTES/Glutaraldehyde/anti-R-Ab/BSA giảm rõ so với TiO_2/APTES/Glutaraldehyde. Các nghiên cứu trước cho thấy cố định trực tiếp kháng thể trên TiO_2 cũng làm giảm cường độ PL mà không gây dịch chuyển đỉnh phát xạ sang vùng hồng ngoại [16]. Kết quả phổ PL thu được trong nghiên cứu này (Hình 7) cho thấy cường độ phát quang giảm rõ rệt, phù hợp với các cơ chế đã được báo cáo trước đó. Điều này cho thấy trong quy trình cố định tuần tự, hiệu ứng dập tắt PL chủ yếu do BSA, trong khi lớp kháng thể không làm tăng đáng kể phát quang. Hiệu ứng tương tự quan sát được với nhiều protein khác (BSA, gp51, GFP) trên TiO_2, chứng tỏ tồn tại một cơ chế chuyển điện tích cơ bản [21]. Với cấu trúc điện tử phức tạp, các protein có thể hoạt động như chất cho hoặc nhận electron tùy vào thế oxy hóa - khử so với mức năng lượng của TiO_2. Ở đây, các protein dường như thúc đẩy các kênh hồi phục phi bức xạ bằng cách nhận electron từ TiO_2 đã bị kích thích, dẫn đến suy giảm tín hiệu phát quang.

Phổ PL của mẫu TiO_2/APTES/Glutaraldehyde/anti-R-Ab/BSA sau khi tiếp xúc với Rubella-Ag không dịch chuyển đỉnh, chứng tỏ cấu trúc vùng năng lượng TiO_2 ổn định, nhưng cường độ PL giảm. Khi nồng độ Ag tăng từ 10-10^4 virion/mL, PL giảm tuyến tính, phản ánh hiệu ứng dập tắt huỳnh quang tỷ lệ thuận với nồng độ kháng nguyên. Trước đó, sau khi cố định kháng thể và chặn BSA, phổ PL ghi nhận cường độ tương đối cao do hiệu ứng tụ động hóa bề mặt và thay đổi điện tích cục bộ. Cơ chế này đã được [22] việc gắn protein lên TiO_2 tạo ra các điện tích không bù trên bề mặt, tương tác điện tĩnh với các trạng thái bẫy (oxygen vacancies và surface states), làm bẻ cong vùng năng lượng, giảm các kênh tái hợp phi bức xạ và tăng cường phát xạ. Khi Rubella-Ag gắn đặc hiệu vào kháng thể, phức hợp miễn dịch hình thành, bù các điện tích không cân bằng, thay đổi cấu hình và mật độ điện tích gần bề mặt TiO_2, từ đó giảm tác động điện tĩnh lên các trạng thái bẫy và dẫn đến cường độ PL giảm đáng kể.

KẾT LUẬN

Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã phát triển thành công một cảm biến miễn dịch quang học không gán nhãn dựa trên nền vật liệu TiO_2 có cấu trúc ống nano để phát hiện virus Rubella có giới hạn phát hiện từ 10-10^4 virion/ml. Quá trình chế tạo cảm biến sử dụng kỹ thuật anốt hóa để tạo màng TiO_2 có cấu trúc anatase ổn định, kết hợp với chức năng hóa bề mặt bằng APTES và Glutaraldehyde nhằm cố định kháng thể đặc hiệu với virus Rubella. Kết quả cho thấy cảm biến có khả năng phát hiện virus Rubella mà không cần sử dụng chất gán nhãn, giúp đơn giản hóa quy trình phát hiện và giảm thời gian phân tích.

Lời cảm ơn: Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển khoa học và công nghệ Quốc gia (NAFOSTED) trong đề tài mã số 103.02-2023.93.

Tài liệu tham khảo

1. WHO. Rubella. https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/rubella (2024).
2. M.C. Leonor, M. Afzal, & M.D. Mendez, Rubella. In StatPearls. StatPearls Publishing (2025).
3. M. Mulders, Chapter 8. Laboratory testing in support of measles and rubella. in Manual for measles and rubella laboratory surveillance, TechNet, (2025).
4. J.M. Hübschen et al., Clinical Microbiology and Infection, 23 , 8, 511-515 (2017).
5. C.E. Karachaliou et al., Sensors, 22 (14), 5114 (2022).
6. T.F.H. Lestari et al., ADMET & DMPK 12, 463-486 (2024).
7. M. Soler et al., Expert Review of Molecular Diagnostics, 19 (1), 71-81 (2018).
8. S. Jafari et al., International Journal of Nanomedicine, 15, 3447-3470 (2020).
9. A. Tereshchenko et al., RSC Adv., 8, 37740-37748 (2018).
10. J. Sengupta et al., Nanomaterials, 15(13), 1044 (2025).
11. L.B. Tasyurek et al., Int J Hydrogen Energy, 54, (2024).
12. X. Huo et al., Biosens Bioelectron, 85, (2016).
13. S.P. Lim et al., Sci Rep, 5, (2015).
14. W. Li et al., RSC Adv, 4, (2014).
15. C.C. Mercado et al., ACS Nano, 6, 7270-7280 (2012).
16. Mercado et al., ACS Appl Mater Interfaces, 3, 2281-2288 (2011).
17. R. Plugaru et al., Journal of Physics Condensed Matter, Institute of Physics Publishing (2004).
18. A. Wanag et al., J Environ Chem Eng, 8 (2020).
19. K.S.S. Devi et al., Titanium Dioxide-Based Multifunctional Hybrid Nanomaterials, Springer (2025).
20. Ł. Syga et al., Sci Rep, 8, (2018).
21. S. Pandit et al., AIP Conference Proceedings, 2265 (2020).
22. R. Viter et al., Sens Actuators B Chem, 252, 95-102 (2017).

ĐẶC TÍNH LÝ HÓA CỦA HẠT NANO Ag CHẾ TẠO BẰNG PHƯƠNG PHÁP ĐIỆN HÓA XANH SỬ DỤNG DỊCH CHIẾT THỰC VẬT CỎ MỰC (*Eclipta prostrata*)

Nguyễn Thị Bảo Linh[2], Đỗ Danh Bích[2], Nguyễn Xuân Quang[1], Trần Quốc Tuấn[1,*]

[1]Khoa khoa học ứng dụng, Trường Đại học Công nghệ Giao thông Vận tải, Triều Khúc, Thanh Xuân, Hà Nội
[2]Khoa Vật lí, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội, Số 136 Xuân Thủy, Cầu Giấy, Hà Nội

*Email: tuantq@utt.edu.vn

Tóm tắt:

Hạt nano bạc (Ag - NPs) có độ tinh khiết cao đã được tổng hợp thành công từ các thanh bạc nguyên chất bằng phương pháp điện hóa tại nhiệt độ phòng, sử dụng dịch chiết từ cây cỏ mực (Eclipta prostrata) làm tác nhân khử sinh học. Quá trình hình thành Ag - NPs được xác nhận thông qua phổ hấp thụ tử ngoại - khả kiến (UV-Vis), với đỉnh hấp thụ plasmon bề mặt đặc trưng của nano Ag nằm trong khoảng 414-426 nm. Cấu trúc và hình thái của các hạt nano được khảo sát bằng hiển vi điện tử truyền qua (TEM) và nhiễu xạ tia X (XRD). Kết quả TEM cho thấy các hạt có hình dạng gần cầu với kích thước trung bình từ 52,08-74,28 nm. Giản đồ nhiễu xạ tia X cho thấy chỉ có các đỉnh nhiễu xạ tương ứng mặt tinh thể đặc trưng cấu trúc lập phương tâm mặt của bạc nguyên chất, không có đỉnh nhiễu xạ của tạp chất. Các hạt Ag - NPs phân tán tốt trong môi trường nước và thể hiện độ ổn định cao mà không cần sử dụng chất hoạt động bề mặt. Các kết quả thu được khẳng định hiệu quả của phương pháp điện hóa xanh sử dụng dịch chiết thực vật trong việc tổng hợp Ag - NPs với độ tinh khiết cao, chi phí thấp và tiềm năng ứng dụng trong lĩnh vực y sinh học.

Từ khóa: Silver nanoparticles, green electrochemical method, Eclipta prostrata, plant extracts.

GIỚI THIỆU

Với sự phát triển mạnh mẽ của khoa học và công nghệ nano trong những thập kỷ gần đây, các vật liệu có kích thước nano đã được ứng dụng rộng rãi trong hầu hết các lĩnh vực đời sống và kỹ thuật. Trong số đó, hạt nano bạc (Ag - NPs) là một trong những vật liệu nano kim loại quý được quan tâm hàng đầu nhờ các đặc tính nổi bật như hiệu ứng cộng hưởng plasmon bề mặt (SPR), khả năng kháng khuẩn mạnh, hoạt tính xúc tác cao, cũng như tính dẫn điện và dẫn nhiệt tốt [1]. Ag - NPs được ứng dụng đa dạng trong y sinh học (vật liệu kháng khuẩn, cảm biến sinh học, hệ dẫn thuốc), xử lý môi trường, xúc tác hóa học và công nghệ quang - điện tử [1], [2]. Phương pháp tổng hợp Ag - NPs phổ biến hiện nay là khử hóa học, trên cơ sở phản ứng khử ion bạc (Ag^+) thành bạc kim loại (Ag^0) nhờ các tác nhân khử như $NaBH_4$, citrate hoặc axit ascorbic. Phương pháp này đơn giản, chi phí thấp nhưng sử dụng muối bạc và hóa chất khử tiềm ẩn nguy cơ để lại tồn dư độc hại, gây ô nhiễm môi trường và ảnh hưởng sức khỏe [3]. Ngoài ra, sự phụ thuộc vào nguồn muối bạc và hóa chất khử có thể làm tăng chi phí sản xuất và hạn chế khả năng chủ động nguyên liệu [4]. Những hạn chế này đã thúc đẩy sự phát triển của phương pháp tổng hợp xanh thân thiện với môi trường, tận dụng nguyên liệu sẵn có từ kim loại bạc dạng khối kết hợp với tác nhân khử sinh học từ thực vật [5]. Dịch chiết thực vật chứa nhiều hợp chất tự nhiên như flavonoid, polyphenol, alkaloid, tannin,… có khả năng vừa khử ion bạc vừa ổn định hạt nano, đồng thời giúp kiểm soát kích thước và hình thái hạt [6]. Cỏ mực (*Eclipta prostrata*) là loài thực vật phổ biến tại Việt Nam, giàu hợp chất sinh học như wedelolactone, demethylwedelolactone và luteolin, có khả năng khử ion kim loại và là chất ổn định bề mặt [7]. Kết hợp dịch chiết cỏ mực với phương pháp điện hóa - một phương pháp tổng hợp vật liệu sạch, không yêu cầu nhiệt độ hay áp suất cao thu được Ag - NPs tinh khiết, đồng đều, phân tán tốt trong nước mà không cần chất hoạt động bề mặt [8]. Trong nghiên cứu này, chúng tôi trình bày quy trình tổng hợp AgNPs từ thanh bạc nguyên chất dạng khối bằng phương pháp điện hóa xanh ở nhiệt độ phòng, sử dụng dịch chiết cỏ mực vừa làm dung môi điện hóa vừa làm tác nhân khử sinh học. Các đặc tính quang học, hình thái và cấu trúc tinh thể của sản phẩm được phân tích nhằm đánh giá khả năng tạo hạt tinh khiết, phân tán tốt và tiềm năng ứng dụng trong y sinh học.

THỰC NGHIỆM

Hóa chất, thiết bị

Hai thanh bạc (độ tinh khiết 99,99 %) có kích thước 150 mm × 10 mm × 0,5 mm (dài × rộng × dày), được mua từ một công ty kinh doanh kim loại quý ở

thành phố Hà Nội, Việt Nam và được sử dụng làm hai điện cực. Cây cỏ mực tươi (Eclipta prostrata) được mua từ một cửa hàng thuốc nam ở thành phố Hà Nội, Việt Nam. Tất cả các hóa chất khác sử dụng trong báo cáo đủ điều kiện phân tích. Nguồn điện DC (GW Instek GPS-1850D xuất xứ Đài Loan (Trung Quốc)) cung cấp điện áp 9 V trong suốt quá trình tổng hợp nano bạc.

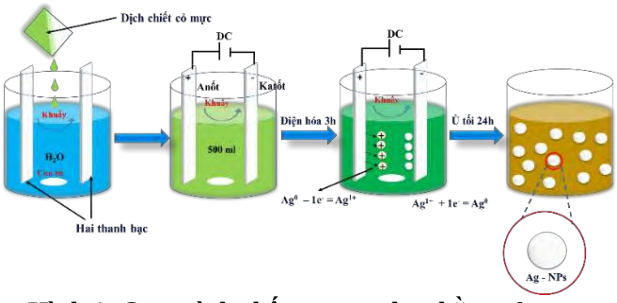
Quy trình chế tạo nano bạc bằng phương pháp điện hóa sử dụng dịch chiết cây cỏ mực

Chuẩn bị 1 kg cỏ mực tươi (gồm cả thân, lá và rễ), rửa bằng nước sạch sau đó rửa lại bằng nước cất hai lần nhằm loại bỏ bụi bẩn bám trên thân, lá, rễ và để ráo nước. Cho 1 L nước cất hai lần và 1 kg cỏ mực đã làm sạch vào máy nghiền nghiền trong 10 phút. Dung dịch sau nghiền được để ở nhiệt độ phòng trong 1 giờ. Sau đó dịch chiết được lọc bằng vải sạch loại bỏ phần bã. Dung dịch sau lọc được ly tâm 4000 rpm trong 10 phút nhằm loại bỏ tạp chất. Dịch chiết cỏ mực thu được bảo quản ở nhiệt độ 4 °C.

Quy trình chế tạo nano bạc bằng phương pháp điện hóa sử dụng dịch chiết cỏ mực được mô tả trên Hình 1. Trước tiên, hai thanh bạc (độ tinh khiết 99,99 %) được làm sạch bề mặt bằng nước cất hai lần để loại bỏ bụi bẩn bám trên bề mặt. Sau đó chúng được rung siêu âm trong nước cất ở nhiệt độ phòng trong 10 phút để loại bỏ hoàn toàn tạp chất trên bề mặt và rửa lại bằng nước cất hai lần trước khi sử dụng. Bình điện hóa dung tích 500 mL được làm sạch và đặt trên máy khuấy từ. Dịch chiết cây cỏ mực chuẩn bị sẵn với thể tích 50 mL, 100 mL, 150 mL được rót vào bình điện hóa và bổ sung nước cất hai lần để được tổng thể tích 500 mL. Sau đó, hai thanh bạc làm hai điện cực được gắn cố định vào bình điện hóa sao cho ngập sâu 15 cm, hai đầu điện cực được nối với nguồn điện DC có điện áp 9 V. Tiếp theo, bật máy khuấy từ đặt ở chế độ 300 vòng/phút, bật công tắc nguồn điện để cấp dòng điện cho bình điện hóa. Quá trình điện hóa được diễn ra trong 3 giờ ở nhiệt độ phòng. Kết thúc quá trình điện hóa nguồn điện được ngắt, dung dịch sau điện hóa được ly tâm 3000 vòng/phút trong 5 phút để loại bỏ phần dịch chiết tồn dư. Dung dịch sau ly tâm được để ở nhiệt độ phòng 24 giờ trong buồng tối thu được dung dịch Ag - NPs thành phẩm.

Phân tích các đặc tính của vật liệu

Sự hình thành hạt, cấu trúc và các đặc trưng hóa lí của nano bạc (Ag - NPs) được nghiên cứu bằng phương pháp quang phổ hấp thụ UV - Vis (SP - 3000 nano Optima), kính hiển vi điện tử quét (SEM, Nova nanosem 450(fei)), nhiễu xạ tia X (XRD, EQUINOX 5000, Thermo), thế bề mặt Zeta (Zetasize Nano ZS).

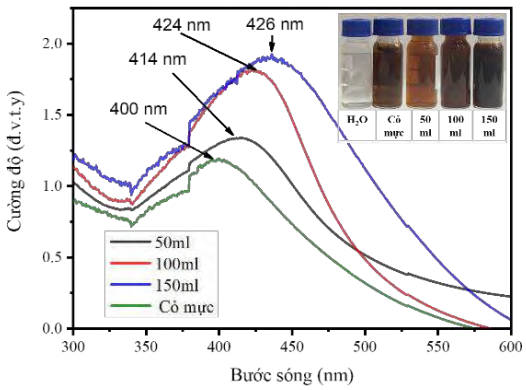


Hình 1: Quy trình chế tạo nano bạc bằng phương pháp điện hóa

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

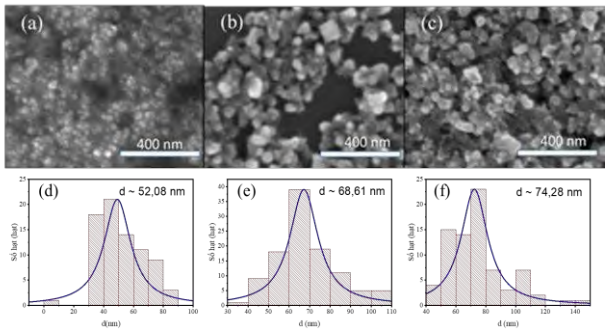
Phổ hấp thụ UV - Vis của Ag - NPs

Tính chất quang của các dung dịch sau điện hóa được khảo sát bằng phương pháp hấp thụ UV - Vis. Hình 1 là phổ hấp thụ UV - Vis và ảnh chụp thực tế của các dung dịch thu được sau điện hóa sử dụng hai thanh bạc dạng khối trong dung dịch dịch chiết lần lượt là 50 mL, 100 mL, 150 mL với nguồn cấp là 9 V trong suốt 3 giờ điện hóa. Quan sát bằng mắt thường dung dịch dịch chiết có màu xanh lá hơi ngả vàng. Các mẫu sau điện hóa 3 giờ ở điện áp 9 V đều chuyển sang màu nâu cánh gián. Độ đậm của dung dịch tăng dần khi thể tích dịch chiết thêm vào tăng từ 50 mL đến 150 mL. Sự thay đổi màu sắc từ xanh ngả vàng của dịch chiết sang nâu cánh gián là màu đặc trưng của nano bạc như vậy hạt nano bạc có thể đã hình thành sau điện hóa. Sự hình thành hạt trong dung dịch sau điện hóa được kiểm tra bằng phương pháp đo phổ hấp thụ UV- Vis. Phổ hấp thụ UV - Vis cho dịch chiết cỏ mực có đỉnh hấp thụ 400 nm. Dung dịch sau điện hóa với thể tích dịch chiết 50 mL, 100 mL, 150 mL đỉnh hấp thụ của cỏ mực biến mất thay vào đó các đỉnh hấp thụ lần lượt 414 nm, 424 nm và 426 nm. Các đỉnh hấp thụ này tương ứng với đỉnh hấp thụ cộng hưởng plasmon bề mặt của nano bạc [9]. Như vậy rõ ràng hạt nano bạc đã hình thành sau điện hóa. Sự thay đổi của đỉnh hấp thụ khi thay đổi thể tích dịch chiết thêm vào chứng tỏ có sự thay đổi kích thước hạt trong dung dịch. Cụ thể đỉnh hấp thụ dịch chuyển về phía bước sóng dài khi lượng dịch chiết tăng, điều đó cho thấy kích thước hạt tăng khi lượng dịch chiết tăng. Để có thể rõ hơn về sự thay đổi kích thước cũng như hình thái hạt ta cần sử dụng ảnh SEM để quan sát trực quan hình thái, kích thước Ag - NPs.



Hình 2: Phổ hấp thụ UV - Vis của dịch chiết cỏ mực và các mẫu sử dụng thể tích dịch chiết khác nhau, ảnh chụp thực tế mẫu điện hóa 3 giờ ở điện áp 9 V

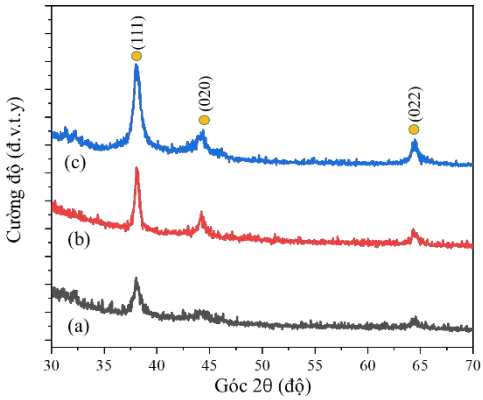
Ảnh hiển vi điện tử quét (SEM)



Hình 3: Ảnh SEM của Ag - NPs điện hóa trong 3 giờ ở điện áp 9 V ứng với thể tích dịch chiết khác nhau (a) 50 mL, (b) 100 mL, (c) 150 mL; phân bố kích thước hạt của Ag - NPs với thể tích dịch chiết khác nhau (d) 50 mL, (e) 100 mL, (f) 150 mL

Hình 3 là ảnh hiển vi điện tử quét SEM các mẫu Ag - NPs điện hóa trong 3 giờ ở điện áp 9 V. Hình 3(a) là ảnh hiển vi điện tử quét của mẫu sử dụng 50 mL dịch chiết. Quan sát ảnh SEM thấy rằng các hạt Ag - NPs có dạng gần cầu, biên hạt rõ ràng, kích thước hạt trung bình ≈ 52,1 nm. Các hạt Ag - NPs phân bố khá đồng đều và ít bị kết tụ. Hình 3(b) và 3(c) lần lượt là ảnh hiển vi điện tử quét của mẫu sử dụng 100 mL và 150 mL dịch chiết. Từ ảnh SEM thấy rằng cả hai mẫu các hạt Ag - NPs bị kết tụ thành các đám có kích thước hạt trung bình lần lượt ≈ 68,6 nm và 74,3 nm. Từ đó thấy rằng lượng dịch chiết cỏ mực đưa vào ảnh hưởng tới sự hình thành hạt Ag - NPs, cụ thể là kích thước hạt tăng khi lượng dịch chiết tăng. Ảnh hiển vi điện tử quét hoàn toàn phù hợp với kết quả hấp thụ UV - Vis ở trên. Như vậy có thể nói dịch chiết cỏ mực vừa là chất điện phân tham gia vào quá trình Ag^0 - 1e = Ag^{+1} tan vào dung dịch vừa là chất khử tham gia vào quá trình khử Ag^{+1}+1e = Ag^0 để tạo thành nano Ag - NPs trong dung dịch [7].

Giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD)



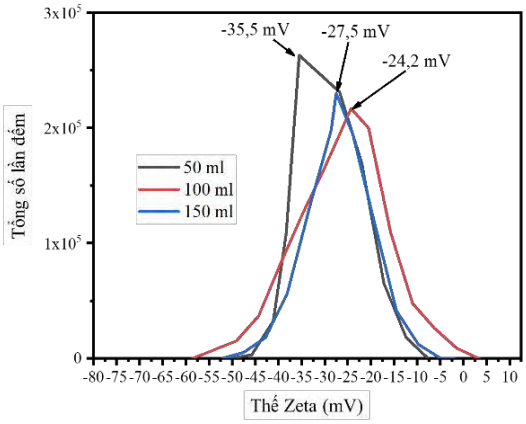
Hình 4: Giản đồ nhiễu xạ tia X của hạt nano bạc chế tạo ở điện áp 9 V trong 3 giờ với thể tích dịch chiết cỏ mực khác nhau (a) 50 mL, (b) 100 mL, (c) 150 mL

Phương pháp nhiễu xạ tia X đã được thực hiện để khảo sát cấu trúc tinh thể và thành phần của Ag - NPs. Hình 4 là giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu nano Ag - NPs điện hóa ở điện áp 9 V trong thời gian 3 giờ trong dung dịch chứa dịch chiết cây cỏ mực. Hình 4(a), (b) và (c) lần lượt là giản đồ nhiễu xạ tia X của nano Ag - NPs với thể tích dịch chiết sử dụng tương ứng 50 mL, 100 mL, 150 mL. Từ giản đồ nhiễu xạ tia X thấy rằng cả ba mẫu đều có các đỉnh với chỉ số Miller (hkl) tương ứng là (111) tại góc 2θ =N38,13^o; (020) tại góc 2θ = 34,44^o; (101) với góc 2θ = 44,32^o và (022) với góc 2θ = 64,48^o là các đỉnh đặc trưng của Ag - NPs có cấu trúc lập phương tâm mặt (fcc) theo thẻ chuẩn ICDD no 96-901-6253. Cả ba mẫu đều có các đỉnh nhiễu xạ sắc nét, không xuất hiện đỉnh nhiễu xạ của pha nào khác. Do đó hạt nano Ag - NPs sau điện hóa kết tinh tốt, độ tinh khiết cao, không có tạp chất. Kết quả hoàn toàn phù hợp với phổ hấp thụ UV - Vis và ảnh hiển vi điện tử quét. Hạt Ag - NPs sạch, kết tinh tốt đã được chế tạo thành công bằng phương pháp điện hóa xanh sử dụng dịch chiết cây cỏ mực. Để có thể triển khai ứng dụng trong các lĩnh vực y sinh cũng như môi trường, độ ổn định của dung dịch thành phẩm cần được khảo sát.

Điện thế bề mặt Zeta

Phương pháp đo thế hoạt động bề mặt zeta được sử dụng để kiểm tra độ ổn định của dung dịch Ag - NPs sau điện hóa. Hình 5 là phổ thế zeta của các mẫu Ag - NPs điện hóa với thể tích dịch chiết khác

nhau. Từ Hình 5 thấy rằng các mẫu có đỉnh thế lần lượt tại -35,5 mV, -24,2 mV, -27,5 mV tương ứng với các mẫu sử dụng 50 mL, 100 mL, 150 mL. Kết quả cho thấy cả ba mẫu đều có giá trị thế âm chứng tỏ hạt Ag - NPs sau điện hóa đều có điện tích bề mặt âm. Mẫu 50 mL có đỉnh thế nằm ngoài khoảng từ - 30 mV đến 30 mV trong ngưỡng ổn định không bị kết tụ [10]. Các mẫu 100 mL và 150 mL đều có đỉnh thế trong khoảng -30 mV đến 30 mV bắt đầu có xu hướng kết tụ. Kết quả đo thế bề mặt zeta là hoàn toàn phù hợp với các kết quả các phép đo đã thực hiện trước đó.



Hình 5: Thế zeta của các mẫu Ag - NPs chế tạo ở điện áp 9 V trong 3 giờ với thể tích dịch chiết cỏ mực là 50 mL, 100 mL và 150 mL

KẾT LUẬN

Hạt nano bạc (Ag - NPs) có độ tinh khiết cao đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp điện hóa xanh ở nhiệt độ phòng, từ bạc dạng khối sử dụng dịch chiết cỏ mực (Eclipta prostrata) vừa làm môi trường điện ly vừa là tác nhân khử và ổn định sinh học, đảm bảo thân thiện môi trường và chi phí thấp. Nano Ag - NPs có dạng gần cầu, kích thước trung bình ≈ 52,1-74,3 nm, cấu trúc lập phương tâm mặt, có đỉnh cộng hưởng plasmon bề mặt nằm trong khoảng 414-426 nm. Ag - NPs phân tán tốt trong nước có độ ổn định điện động học tốt. Kết quả khẳng định vai trò của dịch chiết cỏ mực trong kiểm soát hình thành, kích thước và ổn định hạt, đồng thời cho thấy tiềm năng ứng dụng làm vật liệu y sinh.

Lời cảm ơn: Công trình này được thực hiện với sự hỗ trợ về tài chính của đề tài trọng điểm số ĐTTĐ2425-35, Trường Đại học Công nghệ Giao thông vận tải.

Tài liệu tham khảo

1. A.S. Rodrigues et al., Frontiers in Microbiology 15, 1440065 (2023).
2. A.N. Maranciuc et al., Int. J. Mol. Sci., 23, 10, 5778 (2022).
3. M. Fahim et al., JCIS Open, 16, 100125 (2024).
4. A.A. Sorescu et al., In The 4th international virtual conference on advanced scientific results, 10-6 (2016).
5. M.S. Akhter et al., Heliyon, 10, 11 (2024).
6. N.S. Alharbi et al., Journal of Radiation Research and Applied Sciences, 15, 3, 109-124 (2022).
7. R. Anjali, Susan Kurian, Anjana Rajan, Annals of Phytomedicine, 12, 1, 453-459, (2023).
8. S.J. Santosa et al., Case Studies in Chemical and Environmental Engineering, 11, 101214, (2025).
9. N. Krithiga et al., Journal of Nanoscience, 2015, 1, 928204 (2015).
10. R. Gopirajah et al., Food Nanotechnology, CRC Press, Lon don (2019).

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO CẤU TRÚC TỔ HỢP MoO_3-MoS_x/$BaTiO_3$ BẰNG PHƯƠNG PHÁP THỦY NHIỆT ỨNG DỤNG TRONG QUANG XÚC TÁC

Nguyễn Tuấn Kiệt[1], Nguyễn Quang Vinh[2],Vũ Thị Châm[1], Nguyễn Trí Nghĩa[1], Nguyễn Văn Vinh[1], Phan Mỹ Duyên[1], Bùi Hồng Vân[1], Phạm Đức Thắng[1], Lưu Mạnh Quỳnh[1], Nguyễn Tiến Đại[3,*]

[1]Khoa Vật lý, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội,
Số 334 Nguyễn Trãi, Thanh Xuân, Hà Nội
[2]Khoa Vật liệu điện tử và linh kiện, Trường Vật liệu, Đại học Bách khoa Hà Nội,
Số 1 Đại Cồ Việt, Bạch Mai, Hà Nội
[3]Viện Nghiên cứu Lý thuyết và Ứng dụng, Đại học Duy Tân, Số 1 Phùng Chí Kiên, Nghĩa Đô, Hà Nội

*Email: nguyentiendai@duytan.edu.vn

Tóm tắt:

Trong nghiên cứu này, cấu trúc nano tổ hợp MoO_3-MoS_x/$BaTiO_3$ đữa được tổng hợp thành công bằng phương pháp thủy nhiệt. Hình thái học của MoO_3-MoS_x/$BaTiO_3$ chỉ ra các thanh nano MoO_3 với đường kính khoảng 350-480 nm, tấm nano MoS_x có độ dày 15-20 nm và hạt nano $BaTiO_3$ với kích thước 100-200 nm. Cấu trúc tinh thể của tổ hợp này cho thấy sự tồn tại đồng thời của bốn pha tinh thể: trực thoi α-MoO_3, lục giác 2H-MoS_2, đơn tà Mo_2S_3 và pha tứ phương $BaTiO_3$. Phổ Raman của hệ tổ hợp thể hiện các mode dao động đặc trưng tương ứng với từng pha riêng rẽ Mo_2S_3, MoS_2, α-MoO_3 và $BaTiO_3$. Kết quả khẳng định hệ tổ hợp chế tạo có độ tinh khiết cao, ổn định pha tốt và hình thành tốt các tiếp giáp dị thể giúp hình thành hiệu điện thế nội tại giữa các thành phần, giúp tăng cường hiệu suất quang xúc tác. Hoạt tính quang xúc tác của tổ hợp MoO_3-MoS_x/$BaTiO_3$ được khảo sát thông qua khả năng phân hủy thuốc nhuộm methylene blue (MB). Kết quả cho thấy hiệu suất phân hủy MB của MoO_3-MoS_x/$BaTiO_3$ đạt 97,32 % sau 2 giờ chiếu sáng, tăng đáng kể so với khi chỉ sử dụng các vật liêu riêng rẽ. Điều này chứng minh rằng tổ hợp MoO_3-MoS_x/$BaTiO_3$ là một hệ vật liệu tiềm năng cho các ứng dụng trong xử lý môi trường thông qua phương pháp quang xúc tác.

Từ khóa: Vật liệu tổ hợp, MoO_3-MoS_x, $BaTiO_3$, quang xúc tác, methylene blue.

GIỚI THIỆU

Trong bối cảnh ô nhiễm nguồn nước do các hợp chất hữu cơ bền vững, đặc biệt là thuốc nhuộm công nghiệp, ngày càng gia tăng, quang xúc tác nổi lên như một giải pháp xanh, hiệu quả và thân thiện môi trường cho xử lý nước thải và độc tố [1]. Vật liệu bán dẫn là trung tâm của các hệ quang xúc tác nhờ khả năng hấp thụ ánh sáng và tạo cặp electron - lỗ trống kích thích để thúc đẩy các phản ứng oxy hóa - khử. Tuy nhiên, nhiều vật liệu bán dẫn đơn lẻ thường gặp hạn chế như vùng hấp thụ quang hẹp, tốc độ tái kết hợp điện tử - lỗ trống nhanh và độ bền hoạt tính kém, làm giảm hiệu suất quang xúc tác [2].

Trong số các hệ vật liệu này, MoO_3 và MoS_x (bao gồm MoS_2 và Mo_2S_3) được quan tâm nhờ vùng cấm phù hợp và tính ổn định hóa học [3]. MoO_3 là một oxit bán dẫn loại *n* có khả năng hấp thụ trong vùng tử ngoại và cận khả kiến, trong khi MoS_x - đặc biệt là MoS_2 - là chất bán dẫn dạng lớp với vùng hấp thụ rộng và hoạt tính xúc tác cao. Việc kết hợp MoO_3 với MoS_x giúp mở rộng phổ hấp thụ và hình thành tiếp giáp dị thể, góp phần nâng cao hiệu quả tách điện tích quang sinh. Bên cạnh đó, $BaTiO_3$ - một vật liệu áp điện với hằng số điện môi cao - có thể tạo ra điện trường nội bộ, kéo dài thời gian sống của cặp electron - lỗ trống và thúc đẩy các phản ứng quang hóa trên bề mặt [4].

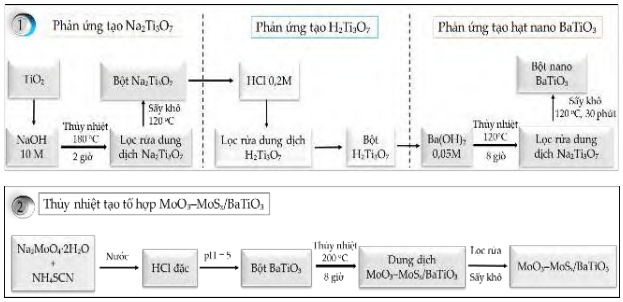
Dựa trên các ưu điểm này, việc chế tạo tổ hợp MoO_3-MoS_x/$BaTiO_3$ hứa hẹn mang lại hiệu ứng cộng hưởng giữa ba thành phần: mở rộng vùng hấp thụ quang, tăng khả năng tách và vận chuyển điện tích, đồng thời cải thiện độ bền quang hóa. Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã tổng hợp thành công cấu trúc nano tổ hợp MoO_3-MoS_x/$BaTiO_3$ và phân hủy thuốc nhuộm Methylene blue (MB) dưới chiếu sáng. Kết quả cho thấy hệ vật liệu tổ hợp đạt hiệu suất phân hủy MB vượt trội so với các thành phần riêng lẻ, chứng minh tiềm năng ứng dụng trong xử lý môi trường và các công nghệ quang xúc tác tiên tiến.

THỰC NGHIỆM

Các chất NaOH (50 % trong nước), HCl (37 % trọng lượng) và $Ba(OH)_2$ (độ sạch 95 %) được mua từ hãng Sigma Aldrich, Hoa Kỳ. NH_4SCN và $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ (độ sạch 99 %), etanol (C_2H_5OH, độ sạch 95 %), và acetone (C_3H_6O, độ sạch 99,5 %) được mua từ hang Samchun, Hàn Quốc.

Vật liệu nano tổ hợp MoO_3-MoS_x/$BaTiO_3$ được tổng hợp bằng hai giai đoạn thủy nhiệt: *Tổng hợp hạt nano $BaTiO_3$*: TiO_2 được hòa tan trong dung dịch NaOH 10M và thủy nhiệt ở 180 °C, thời gian 2 giờ để tạo $Na_2Ti_3O_7$. Sản phẩm được rửa, sấy khô, sau đó phân tán siêu âm trong dung dịch HCl nồng độ 0,2 M nhằm thu được dung dịch $H_2Ti_3O_7$. Tiếp theo dung dịch trên được phân tán trong dung dịch $Ba(OH)_2$ 0,05 M và thủy nhiệt ở 200 °C trong 2 giờ, thu được bột $BaTiO_3$.

$Na_2Mo_4{\cdot}2H_2O$ và NH_4SCN được hòa tan trong nước, điều chỉnh pH = 5. Bột $BaTiO_3$ được phân tán vào dung dịch này và tiến hành thủy nhiệt ở 200 °C trong 8 giờ. Sản phẩm được lọc, rửa bằng nước và etanol, sấy khô và bảo quản. Sơ đồ hai quy trình tổng hợp được trình bày tóm lược trong Hình 1.



Hình 1: Sơ đồ quy trình tổng hợp vật liệu tổ hợp, MoO_3-MoS_x/$BaTiO_3$ bằng phương pháp thủy nhiệt

Đặc trưng vật liệu và nghiên cứu tính chất quang xúc tác của vật liệu

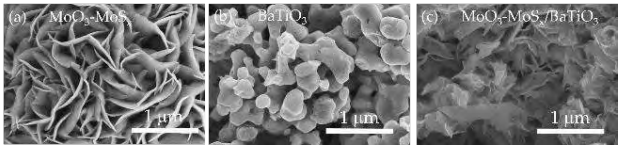
Đặc tính hình thái học và cấu trúc của vật liệu được nghiên cứu thông qua kính hiển vi điện tử phát xạ trường (FE-SEM, S4800, Hitachi, Nhật Bản), nhiễu xạ điện tử tia X (XRD, SIEMENS D5005, Bruker, Đức), quang phổ Raman (Horiba Jobin Yvon's LabRAM HR 800 Raman, Nhật Bản). Hoạt tính quang xúc tác của MoO_3-MoS_x/$BaTiO_3$ được đánh giá thông qua quá trình phân hủy methylene blue (MB) trong dung dịch nước. Nguồn sáng UV (λ = 365 nm) được đặt vuông góc và cách bề mặt dung dịch một khoảng cố định. Trước khi chiếu sáng, hệ được khuấy trong bóng tối 30 phút để đạt cân bằng hấp phụ - giải hấp. Cứ sau 30 phút chiếu sáng, dung dịch được lấy mẫu, ly tâm loại bỏ chất xúc tác và đo phổ UV-Vis tại λ_{max} = 665 nm (UV 2450, Shimadzu, Nhật Bản). Hiệu suất phân hủy (%) được tính theo công thức:

$$\text{Hiệu suất (\%)} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100, \qquad (1)$$

trong đó: C_0, C_t lần lượt là nồng độ MB ban đầu và tại thời điểm *t*.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Nghiên cứu hình thái học vật liệu



Hình 2: Hình ảnh SEM của vật liệu MoO_x-MoS_x (a), MoO_3-MoS_x/ $BaTiO_3$ (b), $BaTiO_3$ (c)

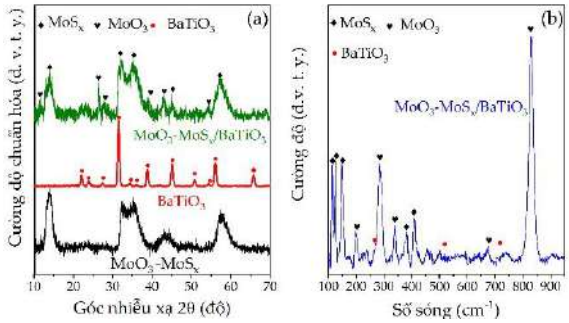
Đặc trưng về hình thái học của vật liệu tổ hợp được đánh giá thông qua ảnh FE-SEM (Hình 2). Hình 2a mô tả hình thái học của mẫu MoO_3-MoS_x sau thủy nhiệt, bề mặt chủ yếu gồm có cấu trúc nano dạng tấm xếp từng lớp tạo thành các cụm hoa/rosette, hình thái tương đối đồng nhất. Bề mặt các tấm phẳng nhẵn, xuất hiện nhiều khoảng trống xốp xen kẽ giữa các tấm, cho thấy vật liệu có độ xốp lớn, thuận lợi cho việc hấp phụ phân tử thuốc nhuộm trong ứng dụng quang xúc tác. Hình 2(b) mô tả hình thái bề mặt của mẫu hạt nano $BaTiO_3$, ảnh FE-SEM cho thấy các hạt có hình khối tương đối rõ ràng, kích thước khoảng 100-200 nm, bề mặt nhẵn và đồng đều. Cấu trúc này đặc trưng cho $BaTiO_3$ tổng hợp theo phương pháp thủy nhiệt hoặc đồng kết tủa, với mức độ kết khối cao. Đối với mẫu tổ hợp MoO_3-MoS_x/$BaTiO_3$ (Hình 2c), quan sát thấy cấu trúc gồm các thanh nano MoO_3 có đường kính khoảng 350-480 nm, phân bố đan xen với các tấm nano MoS_x mỏng (~15-20 nm), tạo thành mạng lưới xốp giúp tăng diện tích bề mặt. Các tấm nano MoS_x và thanh nano MoO_3 được bao phủ hoặc xen kẽ với các hạt nano $BaTiO_3$ (100-200 nm), tạo nên cấu trúc tổ hợp nhiều pha. Sự hiện diện của hạt nano $BaTiO_3$ cũng đóng vai trò như giá đỡ giúp ổn định phân tán MoO_3-MoS_x, đồng thời làm tăng diện tích bề mặt tiếp xúc. Cấu trúc này có khả năng cải thiện hiệu suất tách và chuyển electron nhờ tiếp xúc dị thể giữa các pha bán dẫn. Ngoài ra, mật độ xốp cao và sự phân bố hạt đồng đều hơn cũng góp phần tăng khả năng hấp phụ chất dye trên bề mặt và hạn chê sự tái kết hợp cặp electron - lỗ trống giúp tăng hoạt tính quang xúc tác của hệ tổ hợp so với các mẫu đơn pha. Ngoài ra, việc kết hợp $BaTiO_3$ với MoO_3-MoS_x: vừa cải thiện sự phân tán và ổn định cấu trúc nano, vừa tăng diện tích bề mặt và tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình chuyển tải điện tích, từ đó nâng cao hoạt tính quang xúc tác so với các mẫu đơn pha.

Nghiên cứu cấu trúc vật liệu

Hình 3a trình bày phổ nhiễu xạ tia X (XRD) của các mẫu MoO_3-MoS_x, $BaTiO_3$ và tổ hợp MoO_3-

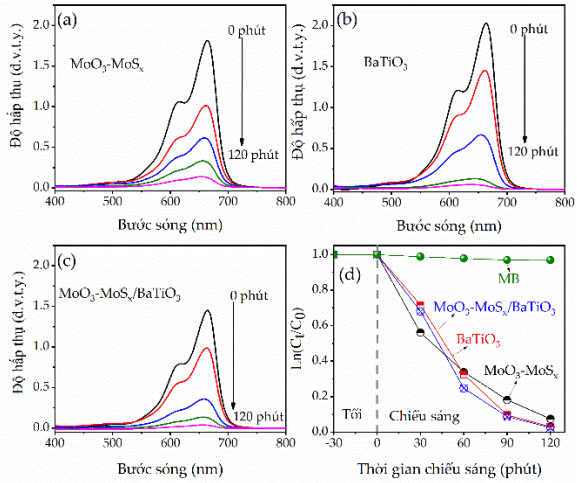
$MoS_x/BaTiO_3$. Phổ XRD cho thấy sự xuất hiện rõ ràng của các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng tại vị trí góc 2θ = 22°; 31°; 38,9°; 45°; 50,8°; 56,2° và 65,8° tương ứng gán cho các mặt tinh thể (100), (110), (111), (200), (210), (211) và (220) của cấu trúc tứ phương $BaTiO_3$ [4]. Các đỉnh nhiễu xạ tại vị trí góc 2θ = 12,5°; 25,6°; 27,5°; 44° và 55,5° tương ứng gán cho các mặt mạng tinh thể (020), (040), (021), (210) và (112) của tinh thể trực thoi α-MoO_3 [6, 7] Các đỉnh nhiễu xạ còn lại tại vị trí 2θ = 13,9°; 32,5° và 58,4° được gán cho các mặt mạng tinh thể (002) (100) và (110) của tinh thể lục giác MoS_2 (MoS_x) và vị trí góc 2θ = 34,5° và 45,1° được gán cho mặt mạng (111) và (211) của tinh thể đơn tà Mo_2S_3 (MoS_x) [6]. Các đỉnh nhiễu xạ của vật liệu $BaTiO_3$, MoO_3-MoS_x có cường cao, đỉnh sắt nét và đối xứng chứng tỏ vật liệu nền có độ tinh thể tốt. Các đỉnh nhiễu xạ của các vật liệu đơn pha đồng thời xuất hiện trong cấu trúc tổ hợp khẳng định quá trình tổng hợp và sự kết tinh tốt của cấu trúc dị thể. Đặc biệt đỉnh nhiễu xạ của MoS_2 tại vị trí góc 13,9° có cường độ lớn và rõ ràng chứng tỏ vật liệu hình thành với các cấu trúc MoS_2 xếp chồng (Hình 2a). Sự chồng lấp và đồng tồn tại của các đỉnh nhiễu xạ từ $BaTiO_3$ và MoS_2-MoO_3 cũng cho thấy vật liệu tổ hợp đã được hình thành thành công. Bên cạnh đó, sự giảm nhẹ cường độ một số đỉnh của $BaTiO_3$ so với mẫu nguyên bản cho thấy ảnh hưởng của sự che phủ bề mặt, tương tác pha giữa, nồng độ pha giữa các thành phần tới cường độ nhiễu xạ. Kết quả này phù hợp với đặc trưng mong đợi của hệ vật liệu tổ hợp ứng dụng trong quang xúc tác. Để xác định sự xuất hiện của các pha trên trong cấu trúc tổ hợp chúng ta có thể sử dụng phương pháp phổ tán xạ Raman (Hình 3b).

Phổ Raman thu được từ hệ vật liệu tổ hợp thể hiện rõ các mode dao động đặc trưng tương ứng với từng pha: các đỉnh tại 111 cm^{-1}, 124 cm^{-1}, 146 cm^{-1} đặc trưng cho Mo_2S_3, các đỉnh tại 379 cm^{-1} và 405 cm^{-1} cho MoS_2, tại 195 cm^{-1}, 281 cm^{-1}, 338 cm^{-1}, 665 cm^{-1}, 819 cm^{-1} và 992 cm^{-1} cho α-MoO_3 [6,7], tại 260 cm^{-1}, 309 cm^{-1}, 519 cm^{-1}, 720 cm^{-1} cho $BaTiO_3$ [4]. Các mode dao động thu được có độ sắc nét, đối xứng và phân tách rõ ràng không bị chồng lấn. Việc đồng thời quan sát được các đỉnh đặc trưng này khẳng định sự hiện diện của từng pha riêng biệt trong tổ hợp, cho thấy mức độ tinh khiết cao, tính ổn định pha tốt, và tạo ra các tiếp giáp dị thể hiệu quả, từ đó giúp hình thành điện thế nội tại giữa các thành phần, đóng vai trò quan trọng trong việc tăng cường hoạt tính quang xúc tác.



Hình 3: Giản đồ nhiễu xạ tia X của vật liệu MoO_x-MoS_x, MoO_3-MoS_x/ $BaTiO_3$, $BaTiO_3$ (a) và phổ tán xạ Raman của mẫu tổ hợp MoO_3-MoS_x/$BaTiO_3$(b)

Nghiên cứu khả năng quang xúc tác phân hủy thuốc nhuộm MB



Hình 4: Phổ hấp thụ thuốc nhuộm MB theo các khoảng thời gian chiếu sáng khác nhau đối với vật liệu MoO_3-MoS_x (a), $BaTiO_3$(b), MoO_3-MoS_x/$BaTiO_3$ (c) và hiệu suất phân hủy MB theo thời gian chiếu sáng (d)

Hình 4 trình bày phổ hấp thụ của MB khi sử dụng các vật liệu quang xúc tác khác nhau (MoO_3-MoS_x, $BaTiO_3$, MoO_3-MoS_x/$BaTiO_3$) theo thời gian. Khi có mặt các vật liệu, phổ hấp thụ của dung dịch MB cho thấy đỉnh hấp thụ tại bước sóng 664 nm giảm dần theo thời gian chiếu sáng UV. Mức độ suy giảm cường độ hấp thụ phản ánh trực tiếp sự giảm nồng độ MB, qua đó thể hiện khả năng phân hủy của từng mẫu. Đối với MoO_3-MoS_x (Hình 4a) cường độ hấp thụ giảm nhanh ngay sau 30 phút đầu, hiệu suất phân hủy đạt 44,03 %. Sau 60, 90 và 120 phút, hiệu suất tương ứng đạt 66,10 %, 81,76 % và 92,45 %, tăng chậm gần 2,1 lần so với 30 phút đầu. Điều này cho thấy vật liệu có khả năng hấp thụ mạnh ánh sáng khả kiến, tạo mật độ cặp electron - lỗ trống cao và duy trì tốc độ phân hủy ổn định. Quá trình chế tạo đã tạo được tiếp giáp tốt

giữa MoO_3 và MoS_x, tối ưu hóa hiệu quả phân tách và truyền cặp hạt tải quang.

Trong khi đó mẫu $BaTiO_3$ (Hình 4b) giảm cường độ hấp thụ ít nhất trong 30 phút đầu (hiệu suất 28,5%) do dải cấm rộng và khả năng hấp thụ ánh sáng khả kiến hạn chế. Tuy nhiên, hiệu suất tăng mạnh ở giai đoạn sau, đạt 67,5 % (60 phút), 90,03 % (90 phút) và 97,1 % (120 phút). Quá trình chế tạo có thể đã tạo ra khuyết tật oxy hoặc pha tạp nhẹ, giúp mở rộng phổ hấp thụ sang vùng khả kiến, đồng thời tạo các tâm hoạt tính mới thúc đẩy phản ứng.

Bảng 1: So sánh hiệu suất phân hủy MB sử dụng các chất quang xúc tác khác nhau

Vật liệu	Thời gian (phút)	Hiệu suất (%)
MoO_3-MoS_x	120	92,45
$BaTiO_3$	120	97,1
MoO_3-MoS_x/$BaTiO_3$	120	97,32

Đối với mẫu MoO_3-MoS_x/$BaTiO_3$ (Hình 4c) cường độ hấp thụ giảm chậm hơn sau 30 phút đầu (hiệu suất 32 %), nhưng tốc độ phân hủy tăng mạnh ở các giai đoạn sau, đạt 75,3 % (60 phút), 91,2 % (90 phút) và 97,32 % (120 phút). Điều này liên quan đến cấu trúc dị thể ba thành phần hình thành trong quá trình chế tạo, tạo nên hiệu ứng cộng hưởng quang-điện giữa MoO_3, MoS_x và $BaTiO_3$. Sự phân bố photon ban đầu vào nhiều pha có thể làm giảm hiệu suất ngắn hạn, nhưng về lâu dài, khả năng phân tách cặp hạt tải hiệu quả hơn đã giúp hiệu suất vượt trội [5]. So sánh hiệu suất phân hủy của các vật liệu được mô tả trong Hình 4d và Bảng 1. Kết quả cho thấy, hiệu suất phân hủy MB khi sử dụng tổ hợp xúc tác cải thiện đáng kể khi có mặt đồng thời cả $BaTiO_3$ và MoO_3-MoS_x. Để tối ưu các điều kiện cũng như làm rõ cơ chế đồng xúc tác của tổ hợp, cần có những nghiên cứu và các phép đo sâu hơn, yêu cầu các phép đo cộng hưởng từ điện tử (EPR) hoặc phổ quang điện tử tia X (XPS) xác định cơ chế hình thành các gốc tự do ($^{\bullet}OH$ và $^{\bullet}O_2^-$) [6]. Trong khuôn khổ bài báo này, chúng tôi mới chỉ dừng ở nghiên cứu tổng hợp vật liệu và thử nghiệm bước đầu ứng dụng quang xúc tác phân hủy MB. Các nghiên cứu chuyên sâu sẽ được tiếp tục nghiên cứu trong thời gian tới.

KẾT LUẬN

Vật liệu tổ hợp MoO_3-MoS_x/$BaTiO_3$ đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp thủy nhiệt. Cấu trúc tổ hợp thu được thanh nano MoO_3 (350-480 nm), tấm nano MoS_x (15-20 nm) và hạt nano $BaTiO_3$ (100-200 nm). Phân tích XRD và Raman cho thấy sự tồn tại đồng thời của bốn pha tinh thể α-MoO_3, 2H-MoS_2, Mo_2S_3 và $BaTiO_3$, với độ tinh khiết và ổn định cao. Kết quả nghiên cứ ứng dụng phân hủy MB cho thấy, dưới chiếu sáng UV, tổ hợp MoO_3-MoS_x/$BaTiO_3$ cải thiện đáng kể và đạt hiệu suất phân hủy 97,32 % sau 120 phút, cao hơn so với MoO_3-MoS_x (92,45 %). Nguyên nhân được cho ảnh hưởng của các tiếp giáp dị thể giữa các thành phần đã tạo nên điện thế nội tại giúp quá trình phân tách và truyền cặp điện tử - lỗ trống hiệu quả. Từ kết quả này chỉ ra MoO_3-MoS_x/$BaTiO_3$ là hệ vật liệu quang xúc tác tiềm năng trong phân hủy các chất hữu cơ bền, độc hại trước khi thải ra môi trường. Nghiên cứu mở ra hướng phát triển các vật liệu quang xúc tác đa thành phần kết hợp hiệu ứng bán dẫn-áp điện cho các ứng dụng môi trường tiên tiến

Lời cảm ơn: Nghiên cứu/bài báo này được Đại học Quốc gia Hà Nội hỗ trợ qua nhóm nghiên cứu mạnh cấp ĐHQGHN.

Tài liệu tham khảo

1. S. Khan, ACS Omega, 9, 23012-23023 (2024).
2. K. Chen et al., J. Environ. Chem. Eng., 13, 117529 (2025).
3. X. Rezaei et al., Scientific Reports, 15, 94813-94820 (2025).
4. K.V. Alex et al., ACS Appl. Mater. Interfaces, 11 (43), 40114-40124 (2019).
5. H. Sudrajat et al., RSC Appl. Interfaces, 2, 599-619 (2025).
6. V.N. Lam et al., Phys. Scr., 99 (4) 045907 (2024).
7. T.T. Nguyen et al., Phys. Scr., 98(12) 125961 (2023).

TỔNG HỢP VẬT LIỆU NANO ATO (ANTIMONY-DOPED TIN OXIDE) BẰNG PHƯƠNG PHÁP THỦY NHIỆT ỨNG DỤNG TRONG QUANG XÚC TÁC

Hoàng Việt Hưng[1,2], Nguyễn Thị Mỹ Hạnh[1], Nguyễn Đức Long[1], Dương Thanh Tùng[1,*], Nguyễn Duy Cường[1], Lâm Văn Năng[2], Võ Thị Lan Phương[2], Đỗ Quang Đạt[2]

[1]Trường Vật liệu, Đại học Bách khoa Hà Nội, Số 1 Đại Cồ Việt, Bạch Mai, Hà Nội
[2]Trường Đại học Hoa Lư, Đường Xuân Thành, Hoa Lư, Ninh Bình

*Email: tung.duongthanh@hust.edu.vn

Tóm tắt:

Vật liệu nano oxit thiếc pha tạp antimon (Antimony-doped Tin Oxide - ATO) đang thu hút sự quan tâm ngày càng lớn không chỉ nhờ các ứng dụng như : điện cực trong suốt, lớp phủ cách nhiệt, pin, siêu tụ và cảm biến khí,… mà còn bởi tiềm năng trong lĩnh vực xử lý môi trường. Trong nghiên cứu này, vật liệu ATO được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt, sử dụng natri stannat (Na_2SnO_3) và kali hexahydroxoantimonat ($KSb(OH)_6$) làm tiền chất. Cấu trúc hình thái học và thành phần của vật liệu được đặc trưng bằng các kỹ thuật TEM, XRD và EDX. Kết quả cho thấy vật liệu thu được có độ kết tinh và độ tinh khiết cao, với kích thước hạt dao động từ 6-12 nm và tỷ lệ Sb/Sn trong khoảng từ 8 % đến 32 %. Hoạt tính quang xúc tác của ATO được đánh giá thông qua khả năng phân hủy dung dịch thuốc nhuộm xanh methylen dưới chiếu xạ ánh sáng cực tím. Vật liệu thể hiện hiệu quả phân hủy đạt đến 91,9 % sau 5 giờ chiếu sáng bằng ánh sáng UV, cho thấy tiềm năng ứng dụng trong xử lý nước thải.

Từ khóa: ATO, antimon, thủy nhiệt, quang xúc tác, xanh methylen.

GIỚI THIỆU

Hiện nay, ô nhiễm nguồn nước do thuốc nhuộm phát sinh từ hoạt động công nghiệp đang trở thành một vấn đề môi trường nghiêm trọng đe dọa đến các hệ sinh thái và cuộc sống con người bởi tính độc hại, khả năng tồn lưu và khó phân hủy sinh học của chúng. Trong số các thuốc nhuộm, xanh methylen (MB) là một chất màu phổ biến và khó phân hủy sinh học, gây ảnh hưởng tiêu cực đến các hệ sinh thái và sức khỏe con người nếu không được xử lý triệt để [1]. Các quy trình oxy hóa nâng cao (AOPs), đặc biệt là các quá trình quang xúc tác sử dụng chất bán dẫn đã nổi lên như một giải pháp đầy tiềm năng để xử lý các chất ô nhiễm hữu cơ dưới tác dụng của ánh sáng [2].

Trong số các vật liệu bán dẫn, SnO_2 là một vật liệu tiềm năng, thu hút sự quan tâm của nhiều nhà nghiên cứu do tính ổn định hóa học và chi phí thấp. Ôxít thiếc được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực như: lớp phủ cách nhiệt, điện cực trong suốt, cảm biến khí, siêu tụ, pin mặt trời, xúc tác quang,… [3-6]. Tuy nhiên, nhược điểm lớn của SnO_2 là có vùng cấm rộng (~3,6 eV) và tỷ lệ tái tổ hợp cặp điện tử - lỗ trống cao, làm giảm hiệu quả quang xúc tác [7]. Để cải thiện hiệu suất hoạt động, việc pha tạp Sb vào mạng tinh thể SnO_2 đã được chứng minh là một giải pháp không chỉ giúp tăng mật độ electron dẫn, thu hẹp vùng cấm, cải thiện khả năng hấp thụ ánh sáng mà còn giảm sự tái tổ hợp cặp điện tử - lỗ trống [8-9].

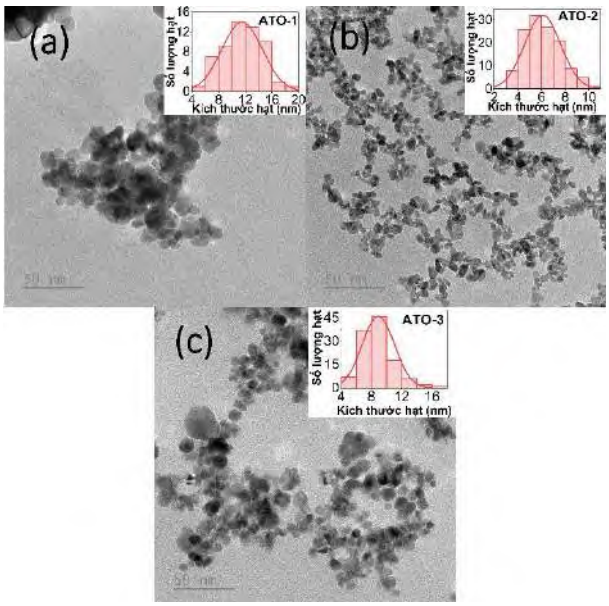
Trong nghiên cứu này, vật liệu ATO (Antimony-doped Tin Oxide) được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt ở nhiệt độ 220 °C. Đây là một kỹ thuật đơn giản, chi phí thấp và dễ kiểm soát điều kiện phản ứng. Vật liệu ATO sau khi tổng hợp được khảo sát cấu trúc hình thái học, thành phần và hoạt tính quang xúc tác với nhiều mức độ pha tạp Sb khác trong quá trình phân hủy MB dưới sự chiếu xạ ánh sáng UV. Tác động của tỷ lệ pha tạp đến cấu trúc tinh thể, tính chất quang học và hiệu suất quang xúc tác cũng được phân tích một cách có hệ thống, nhằm xác định điều kiện tối ưu cho quá trình xử lý MB. Nghiên cứu này góp phần làm sáng tỏ vai trò của ion Sb^{5+} trong việc điều chỉnh hiệu suất quang xúc tác của SnO_2, hướng đến các ứng dụng trong xử lý nước thải.

THỰC NGHIỆM

Cho 0,285 g muối natri stannat (Na_2SnO_3) vào 40 mL nước cất và khuấy đều trong 15 phút. Thêm một lượng hợp lý $KSb(OH)_6$ vào dung dịch đã chuẩn bị sao cho tỷ lệ mol Sb/Sn là: 10 %, 20 %, 40 % tương ứng với các mẫu: ATO-1, ATO-2, ATO-3. Sau đó, nhỏ từ từ dung dịch HCl 3,6 % vào

hỗn hợp trên cho đến khi pH của dung dịch bằng 2. Hỗn hợp sau đó được thủy nhiệt ở nhiệt độ 220 °C trong vòng 12 giờ thu được dung dịch màu xanh chứa vật liệu ATO. Cuối cùng tiến hành lọc, rửa dung dịch này với nước cất để loại bỏ tạp chất và sấy trong 1 giờ ở 100 °C thu được vật liệu ATO.

Cấu trúc tinh thể, thành phần và đặc điểm hình thái của vật liệu ATO tổng hợp được được xác định bằng phương pháp: nhiễu xạ tia X (Bruker D2 Phaser), kính hiển vi điện tử truyền qua (JEOL JEM-1010), kính hiển vi điện tử quét (JEOL JSM 6610LV).



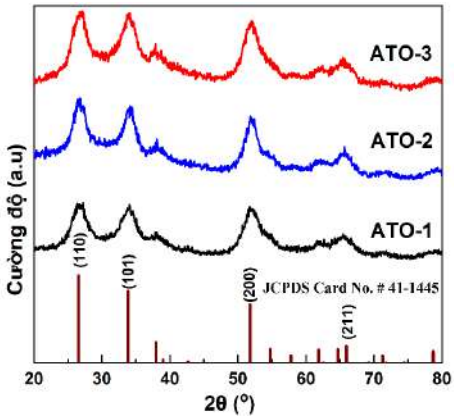
Hình 1: Ảnh TEM và phân bố kích thước hạt của các mẫu ATO tổng hợp: (a) ATO-1, (b) ATO-2 và (c)ATO-3

Hoạt tính quang xúc tác của ATO được nghiên cứu với nồng độ dung dịch MB là 20 mg/L dưới ánh sáng của đèn UV (40 W). Các thí nghiệm được tiến hành trong một buồng phản ứng kín: 50 mg ATO được cho vào 100 ml dung dịch MB (nồng độ 20 mg/L). Ban đầu, dung dịch được khuấy 30 phút trong bóng tối để đạt được sự hấp phụ cân bằng giữa dung dịch MB và bột ATO. Tiếp theo, hệ thống được chiếu sáng bằng đèn UV. Khoảng cách từ đèn đến bề mặt dung dịch trong cốc thủy tinh là 15 cm. Sau mỗi khoảng thời gian 1 giờ, 7 mL dung dịch được lấy ra khỏi hỗn hợp và ly tâm để loại bỏ hoàn toàn ATO. Dung dịch sau đó được phân tích bằng máy quang phổ UV-Vis (PG-T90). Nồng độ MB được đo ở bước sóng $\lambda = 664$ nm.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Hình 1 cho thấy kích thước hạt trung bình giảm từ khoảng 11,7 nm xuống 6,1 nm khi nồng độ tiền chất Sb tăng từ 10 % (mẫu ATO-1) đến 20 % (mẫu ATO-2). Dung dịch chuyển từ màu trắng sang màu xanh lam, cho thấy sự kết hợp thành công của ion Sb^{5+} vào mạng tinh thể SnO_2. Tuy nhiên, ở mức pha tạp 40 % Sb (mẫu ATO-3), phân bố kích thước hạt trở nên rộng hơn với kích thước hạt trung bình khoảng 9,0 nm. Sự xuất hiện của các ion Sb^{5+} trong mạng tinh thể SnO_2 có thể làm tăng sự phân tán trong dung dịch nước cũng như làm giảm sự kết tụ và ngăn ngừa sự gia tăng kích thước hạt tinh thể. Điều này là do sự phân tách Sb^{5+} trên bề mặt của các hạt ATO, làm giảm tốc độ phát triển tinh thể [10].

Phép đo nhiễu xạ tia X (XRD) được thực hiện để xác định cấu trúc tinh thể của các hạt nano ATO được thể hiện trong Hình 2. Có thể quan sát thấy tất cả các đỉnh nhiễu xạ đều tương ứng với SnO_2 có cấu trúc rutile tứ phương, kết quả này phù hợp với dữ liệu chuẩn từ JCPDS (Thẻ số #41-1445) [11]. Không phát hiện thêm đỉnh tạp chất nào trong phổ XRD.

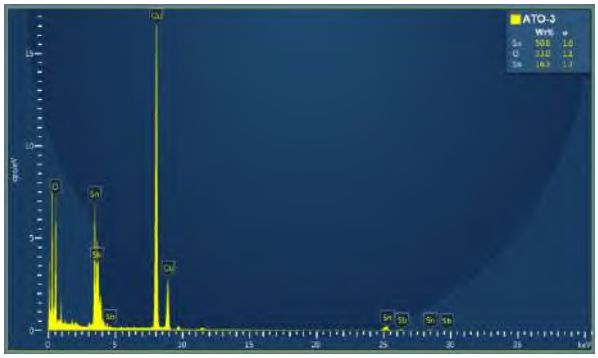


Hình 2: Phổ nhiễu xạ tia X của các mẫu ATO có nồng độ Sb khác nhau

Ngoài ra, kích thước tinh thể trung bình của vật liệu được tính toán bằng công thức Debye - Scherrer tại mặt (110) ứng với các nồng độ pha tạp cho thấy kích thước tinh thể trung bình giảm từ 11,7 nm xuống còn 6-9 nm. Kết quả này hoàn toàn phù hợp với kích thước hạt của các mẫu ATO được thể hiện trên ảnh TEM hiển thị trong Hình 1.

Phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX) được sử dụng để kiểm tra thành phần các nguyên tố trong mẫu vật liệu ATO đã tổng hợp. Kết quả ở Hình 3 cho thấy mẫu chứa các nguyên tố hóa học chủ yếu là O, Sn, Sb và không có thêm nguyên tố lạ nào khác trong mẫu. Điều này khẳng định độ tinh khiết của mẫu là tương đối tốt. Bên cạnh đó, tỷ lệ Sb/Sn trong mẫu ATO-1 là 8 %, mẫu ATO-2 là 15 % và mẫu ATO-3 là 32 %, phù hợp với tỷ lệ tiền chất đầu vào lần lượt là: 10 %, 20 % và 40 %. Có thể thấy rằng khi nồng

độ tiền chất Sb đầu vào cao, một phần các ion Sb^{5+} không đi vào mạng nền SnO_2 và có thể được loại bỏ thông qua quá trình lọc rửa.

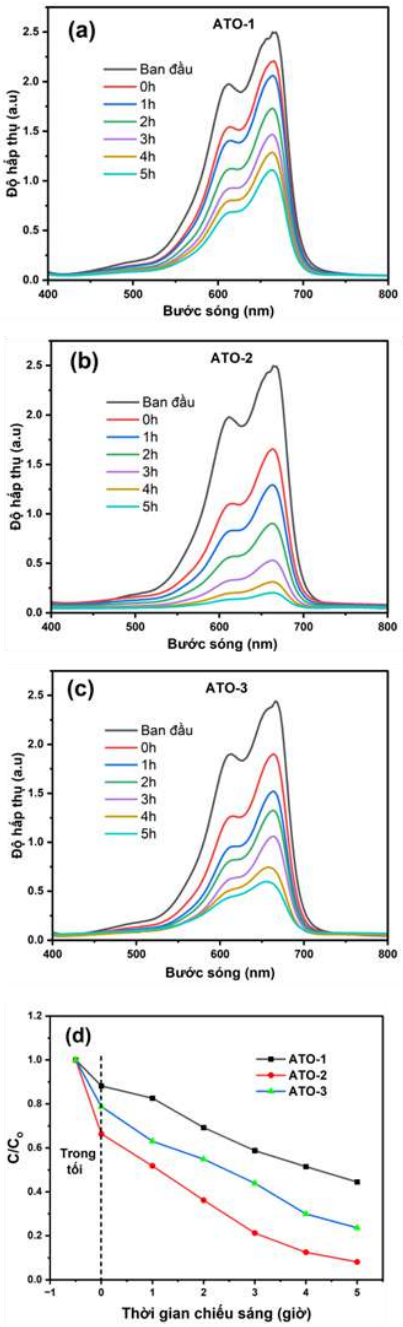


Hình 3: Phổ EDX của các mẫu ATO-3

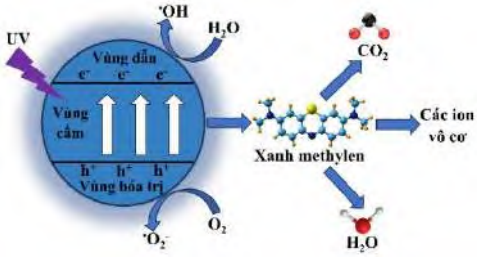
Tính chất quang xúc tác của các mẫu ATO được thể hiện trong Hình 4(a), Hình 4(b) và Hình 4(c). Sự suy giảm độ hấp thụ của dung dịch MB theo thời gian từ 0h đến 5h đã chứng tỏ rằng xanh methylen bị phân hủy bởi vật liệu ATO dưới ánh sáng của đèn UV.

Hình 4(d) so sánh hiệu suất khử màu MB của các mẫu ATO. Sau 30 phút khuấy trong bóng tối, tất cả các mẫu ATO đều hấp phụ một phần xanh methylen. Trong đó, mẫu ATO-1 hấp phụ 11,9 %, mẫu ATO-2 hấp phụ 33,7 % và mẫu ATO-3 hấp phụ 21,2 % lượng MB trong dung dịch. Điều này có thể giải thích là do kích thước hạt trong mẫu ATO càng nhỏ dẫn đến diện tích bề mặt tiếp xúc của mẫu càng lớn tạo điều kiện thuận lợi cho sự tương tác giữa bề mặt vật liệu ATO và phân tử MB trong dung dịch dẫn đến khả năng hấp phụ tăng [12].

Dưới ánh sáng của đèn UV từ 0 giờ đến 5 giờ, nồng độ MB trong 3 mẫu giảm dần. Hiệu suất phân hủy MB sau 5 giờ của các mẫu lần lượt là: ATO-1: 55,5 %, ATO-2: 91,9 % và ATO-3: 76,4 %. Có thể thấy, mẫu ATO-2 thể hiện khả năng phân hủy MB tốt hơn hai mẫu kia. Hiện tượng này là do mẫu ATO-2 có kích thước hạt nhỏ hơn giúp giảm khả năng khuếch tán của các cặp điện tử - lỗ trống, qua đó hạn chế quá trình tái tổ hợp điện tử - lỗ trống và hỗ trợ phản ứng tạo ra gốc $^{\bullet}OH$ và $^{\bullet}O_2^-$, làm tăng hiệu quả quang xúc tác [7]. Bên cạnh đó, mặc dù mẫu ATO-3 có độ pha tạp Sb^{5+} vào mạng tinh thể SnO_2 cao hơn mẫu ATO-2 nhưng hiệu suất lại giảm do dư thừa Sb^{5+} gây hình thành pha phụ không mong muốn như Sb_2O_5, làm giảm số lượng tâm hoạt động. Ngoài ra, dư thừa Sb^{5+} còn làm biến dạng mạng tinh thể, giảm khả năng truyền điện tích và tăng tái tổ hợp điện tử - lỗ trống dẫn đến làm giảm hiệu quả quang xúc tác [5].



Hình 4: Quá trình hấp phụ-phân hủy MB của các mẫu ATO



Hình 5: Cơ chế quang xúc tác phân hủy xanh methylen của vật liệu ATO

Hình 5 thể hiện cơ chế quang xúc tác phân hủy xanh methylen của vật liệu ATO. Đầu tiên, MB được hấp phụ trên bề mặt ATO. Sau đó, khi chiếu xạ tia UV làm cho các electron trong ATO được kích thích từ vùng hóa trị (valence band - VB) lên vùng dẫn (conduction band - CB), tạo ra cặp điện tử - lỗ trống (e^-/h^+) [2]. Các điện tử và lỗ trống sinh ra phản ứng với các phân tử nước bị hấp phụ trên bề mặt ATO, tạo ra các gốc $^{\bullet}OH$, trong khi các điện tử chuyển đổi oxy hòa tan thành các gốc $^{\bullet}O_2^-$. Các gốc tự do này có khả năng oxy hóa mạnh, tấn công vào các liên kết trong phân tử xanh methylen, đặc biệt là các vòng thơm và nhóm amin, dẫn đến sự phá vỡ cấu trúc phân tử và khoáng hóa thành các sản phẩm là CO_2, H_2O và các ion vô cơ [13]. Cơ chế phân hủy được thể hiện qua các phản ứng sau:

$$ATO + h\nu \rightarrow e^- + h^+$$
$$e^- + O_2 \rightarrow {}^{\bullet}O_2^-$$
$$h^+ + H_2O \rightarrow {}^{\bullet}OH + H^+$$
$$^{\bullet}OH/^{\bullet}O_2^- + MB \rightarrow CO_2 + H_2O + \text{các ion vô cơ}$$

Việc pha tạp Sb^{5+} vào mạng tinh thể SnO_2 không chỉ thay đổi cấu trúc điện tử mà còn làm tăng mật độ điện tử tự do, từ đó cải thiện khả năng dẫn điện và làm giảm sự tái tổ hợp của cặp điện tử - lỗ trống [8, 14]. Đồng thời, pha tạp Sb^{5+} có thể làm thay đổi năng lượng vùng cấm của vật liệu, giúp mở rộng vùng hấp thụ ánh sáng và nâng cao hiệu quả quang xúc tác [9]. Chính những đặc điểm này khiến ATO trở thành vật liệu có tiềm năng ứng dụng cao trong xử lý ô nhiễm hữu cơ bằng phương pháp quang xúc tác.

KẾT LUẬN

Vật liệu nano ATO đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp thủy nhiệt với kích thước hạt từ 6-12 nm, có độ tinh khiết cao. Kết quả đánh giá khả năng phân hủy quang xúc tác của dung dịch MB dưới ánh sáng UV cho thấy vật liệu ATO có khả năng phân hủy tới 91,9 % MB sau 5 giờ chiếu sáng. Điều này chứng tỏ vật liệu ATO tổng hợp được có triển vọng ứng dụng trong xử lý ô nhiễm xanh methylen trong nguồn nước và có ý nghĩa lớn trong việc bảo vệ môi trường.

Lời cảm ơn: Công trình này được thực hiện với sự hỗ trợ về kinh phí thuộc đề tài phân cấp cơ sở của Đại học Bách khoa Hà Nội mã số T2023-PC-045 và sự tạo điều kiện về cơ sở vật chất của Trường Đại học Hoa Lư.

Tài liệu tham khảo

1. P. Liang et al., Molecules, 29, 23 , 5584 (2024).
2. Y. Bashir et al., RSC Sustainability, 1, 1912-1931 (2023).
3. B. Yoo et al., Energy Mater. Sol. Cells, 92, 873-877 (2008).
4. C. Sneha et al., Sens.Actuators A Phys., 362, 114665 (2023).
5. S. Englund et al., Phys. Status Solidi, 216, 601-607 (2019).
6. J. Zhang et al., Mater. Chem. Phys, 87, 10-13 (2004).
7. K. Yoshida, Journal of Chemistry, 3, 2, 12-20 (2024).
8. K. Asokan et al., Materials Transactions, 63, 8, 1756-1761 (2022).
9. Y. Bai et al., Chem, 9, 18, 2686-2691 (2016).
10. R. Noonuruk et al., J Nanosci Nanotechnol, 15, 3, 2564-2569 (2015).
11. J. Li et al., J. Mater. Sci. Mater. Electron, 31, 16539-16547 (2020).
12. O.C. Gagné et al., Acta Crystallogr. Sect. B, 74, 63-78 (2018).
13. E. Amutha et al., Nanoscale Adv, 5, 255-267 (2023).
14. M. Mezyen et al., RSC Advances, 13, 31151-31166 (2023).

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VẬT LIỆU COMPOSITE XANH TRÊN NỀN NHỰA POLYESTE BẤT BÃO HÒA KẾT HỢP BÃ SẮN

Lê Minh Thành[1,2], Đỗ Minh Hiếu[1,2], Trương Gia Vinh[1,2], Lê Thiên Đỉnh[1,2], Nguyễn Hoài Nam[1,2], Hà Thúc Chí Nhân[1,2,*]

[1]Khoa Khoa học và Công nghệ Vật liệu, Trường Đại học Khoa học tự nhiên, Thành phố Hồ Chí Minh
[2]Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh, Thành phố Hồ Chí Minh

*Email: htcnhan@hcmus.edu.vn

Tóm tắt:

Nghiên cứu tập trung chế tạo và đánh giá tính chất của vật liệu composite xanh trên nền nhựa polyester bất bão hòa (UPR) gia cường bằng sợi tự nhiên có nguồn gốc từ bã sắn - một phế phẩm nông nghiệp giàu hàm lượng cellulose. Vật liệu composite được tạo ra bằng phương pháp ép nóng, với sợi bã sắn đã qua xử lý nước nóng, kết hợp chất biến tính Maleic Anhydride (MA) nhằm tăng cường khả năng tương hợp giữa sợi và nhựa. Nghiên cứu tập trung khảo sát các tính chất cơ lý, tính chất nhiệt của vật liệu nhằm đưa ra các tỷ lệ thành phần và điều kiện gia công tối ưu để đưa ra tiềm năng ứng dụng vào thực tiễn. Kết quả cho thấy, mẫu composite chứa 25 % bã sắn và 1 % MA có tính chất vượt trội: độ bền uốn đạt 71,98 MPa, cao hơn 51 % so với UPR nguyên chất (47,55 MPa); độ bền va đập tăng từ 1,93 J/m (UPR) lên 3,22 J/m. Phân tích nhiệt TGA cho thấy nhiệt độ phân hủy chính tăng từ 375 °C lên 392 °C khi có MA. Phân tích DSC ghi nhận điểm chuyển thủy tinh tăng nhẹ, cho thấy khả năng ổn định nhiệt tốt hơn. Hình ảnh SEM và phổ FTIR xác nhận sự phân tán sợi đồng đều và tương tác hóa học hiệu quả giữa sợi cellulose và nhựa nền. Vật liệu composite thu được có tiềm năng ứng dụng trong các sản phẩm như ván ép, vách ngăn, vật liệu nội thất hoặc vật liệu xây dựng nhẹ, góp phần thay thế các vật liệu truyền thống kém thân thiện với môi trường.

GIỚI THIỆU

Nhựa nhiệt rắn tạo mạng liên kết chéo bền, cho tính chất cơ - nhiệt vượt trội so với nhiều nhựa nhiệt dẻo. Trong số đó, UPR phổ biến nhờ giá thành thấp, dễ gia công và độ bền cao được ứng dụng rộng rãi trong xây dựng, giao thông và hàng hải. Tuy nhiên, composite UPR gia cường sợi thủy tinh đối mặt thách thức chi phí, tái chế và môi trường [1]. Trước yêu cầu phát triển bền vững, sợi tự nhiên có nguồn gốc sinh khối đặc biệt cellulose được chú ý nhờ nhẹ, phân hủy sinh học và sẵn có với chi phí thấp [2]. Trong đó, bã sắn là phế phẩm giàu cellulose hiện giá trị sử dụng thấp, là nguồn nguyên liệu triển vọng, góp phần tận dụng chất thải nông nghiệp [3]. Rào cản chính là tính ưa nước của sợi làm giảm bám dính với nền UPR kỵ nước; xử lý bề mặt và chất biến tính giúp tăng tương hợp và cải thiện tính chất cơ - nhiệt [4]. Nghiên cứu được thực hiện dựa trên nền tảng của các nghiên cứu trước đây bằng việc sử dụng xử lý cellulose từ bã sắn (một phế phẩm nông nghiệp) làm nguyên liệu gia cường cho UPR thông qua việc khử tinh bột bằng nước nóng, rút gọn công đoạn, giảm hóa chất, dễ mở rộng quy mô sản xuất và tránh gây ảnh hưởng tiêu cực đến môi trường.

THỰC NGHIỆM

Vật liệu

Nhựa nền sử dụng là nhựa polyester bất bão hòa (UPR) thương mại được khơi mào đóng rắn bằng methyl ethyl ketone peroxide (MEKP). Bã sắn được thu từ quá trình sản xuất tinh bột, sau đó tinh chế để thu cellulose. Maleic anhydride (MA) và các hóa chất hỗ trợ (NaOH, H_2SO_4, H_2O_2) được sử dụng trong quá trình xử lý.

Xử lý bã sắn

Bã sắn sau khi thu gom được rửa sạch, sấy khô ở 70 °C, sau đó nghiền nhỏ. Nguyên liệu này được xử lý kiềm bằng NaOH nhằm loại bỏ hemicellulose và lignin, tiếp theo là tẩy trắng bằng dung dịch H_2O_2/H_2SO_4 loãng để thu được cellulose tinh chế. Mẫu thu được rửa đến pH trung tính và sấy khô ở 70 °C đến khối lượng không đổi.

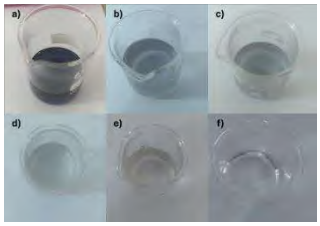
Chế tạo composite

Cellulose từ bã sắn được phối trộn với UPR theo các tỉ lệ khác nhau, có và không bổ sung chất biến tính MA. Hỗn hợp được khuấy đều, đổ vào khuôn thép đã bôi chất chống dính, sau đó ép nóng và để đóng rắn ở nhiệt độ phòng, thu được mẫu composite dạng tấm. Các mẫu được cắt theo kích thước tiêu chuẩn cho thử nghiệm cơ lý.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

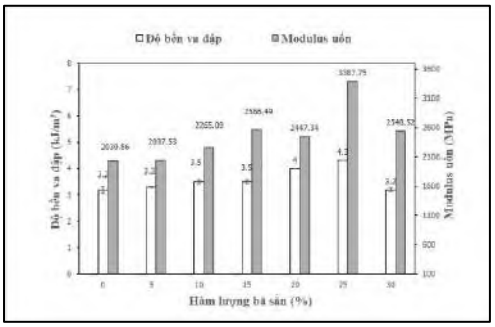
Có rất nhiều phương pháp để xử lý loại bỏ tinh bột trong hỗn hợp thành phần sợi tự nhiên. Tuy nhiên, để giảm tránh sự ô nhiễm cho môi trường, hóa chất độc hại và gây khó khăn trong việc xử lý và nhận thấy tinh bột có thể hòa tan trong dung môi là nước nóng 80-90 ^{o}C. Do đó, nước nóng là dung môi chủ yếu được dùng để loại bỏ tinh bột trong hỗn hợp thành phần bã sắn. Hình 1 cho thấy hình dạng bã sắn trước khi xử lý có màu trắng của tinh bột và sau khi xử lý, bột bã sắn đã mất đi màu trắng, chỉ còn lại phần bột màu vàng. Để kiểm chứng loại bỏ tinh bột, sau mỗi chu kỳ rửa nước nóng, phần dịch lọc được thu hồi, gia nhiệt ở 80 °C và làm nguội về nhiệt độ phòng để hồ hóa tinh bột, sau đó nhỏ dung dịch Iondine làm chỉ thị màu. Hình 2 cho thấy cường độ màu xanh đặc trưng của phức tinh bột và Iondine giảm dần qua các lần dịch lọc và cuối cùng trở nên trong suốt, khẳng định tinh bột đã được loại bỏ đáng kể; phần rắn còn lại chủ yếu là cellulose, kèm hemicellulose và lignin.

Hình 1: a) Bột bã sắn trước khi xử lý; b) Bột bã sắn sau khi xử lý



Hình 2: Hiện tượng khi nhỏ dung dịch Iodine vào phần nước sau lọc a) lần 1; b) lần 2; c) lần 3; d) lần 4; e) lần 5; f) lần 6

Quan sát Hình 3, giá trị độ bền va đập tăng tuyến tính khi tăng hàm lượng cellulose từ bã sắn vào nền nhựa UPR, điều này chứng tỏ khả năng gia cường độ bền va đập của nhựa nền của thành phần bã sắn. Tuy nhiên đối với vật liệu composite gia cường 30 % hàm lượng bã sắn, thì giá trị năng lượng hấp thụ giảm đi và bằng với giá trị đo của mẫu nhựa UPR trắng [5]. Do đó, kết quả được trình bày trong Hình 3 cho thấy ở hàm lượng cellulose từ bã sắn phù hợp sẽ có tiềm năng được sử dụng làm pha gia cường cho các loại vật liệu composite nền polyester bất bão hòa khác nhau. Tuy nhiên khả năng phân tán kém của cellulose từ bã sắn ở hàm lượng cao (trong trường hợp này là 30 %wt) sẽ làm giảm độ bền va đập của vật liệu composite, điều này có thể là do sự kết tụ của các hạt cellulose hoặc sự gây cản trở quá trình đóng rắn của UPR với hàm lượng cellulose cao [6, 7].



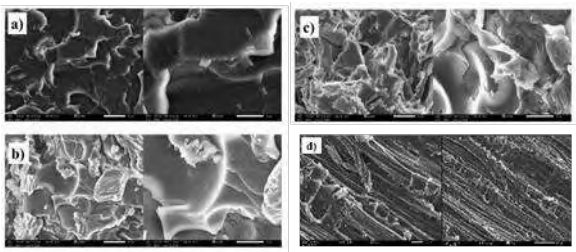
Hình 3: Đồ thị thể hiện giá trị độ bền va đập và giá trị modulus uốn của các mẫu composite

Khi thêm thành phần cellulose từ bã sắn ở hàm lượng trên 5 %wt vào nền nhựa UPR, đã làm tăng đáng kể giá trị modulus uốn của vật liệu composite. Sự gia tăng modulus uốn này là do kết cấu mạng cứng và chắc chắn hơn của nhựa nền với các sợi cellulose, giúp chịu được các lực uốn lớn hơn mà không bị gãy hoặc biến dạng quá mức. Modulus uốn của vật liệu có xu hướng tăng khi gia tăng hàm lượng bã sắn và tăng đỉnh điểm đối với mẫu gia cường 25 % bã sắn, tăng từ 2030,86 MPa (Mẫu UPR trắng) lên 3387,75 MPa (25 % bã sắn) tăng 67 % so với mẫu UPR trắng. Tuy nhiên đối với mẫu khi tăng gia cường lên 30 %, modulus uốn lại giảm, điều này có thể do sự kết tụ của các hạt cellulose [7, 8]. Kết quả này cũng theo xu hướng tương tự như kết quả độ bền va đập.

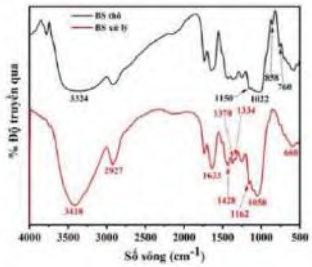
Có thể nhận thấy sợi và nhựa có hệ số giãn nở khác nhau, khi đóng rắn, nhiệt độ tỏa ra dẫn đến chênh lệch nhiệt độ và hiện tượng co ngót không đồng đều, tạo ra ứng suất bên trong vật liệu làm giảm độ bền uốn của vật liệu composite. Một phần khác có thể do trong bã sắn còn hàm lượng hemicellulose và lignin (tính chất bề mặt khác nhau) dẫn đến khả năng liên kết giữa nhựa nền và sợi giảm, tách lớp,… Nhận thấy với hàm lượng 25 % BS cho kết quả độ bền va đập tương đối cao, tăng 35 % so với mẫu composite UPR trắng. Mặc dù độ bền uốn của mẫu 25 % BS giảm khi so với mẫu composite UPR trắng. Nhưng để giảm thiểu tối đa được lượng phụ phẩm trong ngành công nghiệp tinh bột sắn nhằm góp phần bảo vệ và cải thiện môi trường. Do đó, mẫu composite gia cường 25 % BS được chọn để khảo sát các tính chất tiếp theo.

Trong các vật liệu đa thành phần, độ nhám của vết nứt trên bề mặt giúp ta hiểu về đặc tính của vết nứt

và cách vật liệu chịu đựng lực. Một bề mặt vết nứt mịn thường do vật liệu giòn, trong khi bề mặt thô hơn thường thấy ở vật liệu composite cứng hơn. Chúng tôi đã đánh giá các bề mặt đứt gãy do va đập để xem các thành phần trong composite được phân tán tốt đến mức nào và liệu chúng có cải thiện được đặc tính đứt gãy không. Hình 5a cho thấy bề mặt đứt gãy va đập của mẫu composite nền nhựa UPR trắng khá mịn và đồng nhất. Khi xem xét ảnh SEM của mẫu có và không có chất trợ tương hợp MA (Hình 5.b, c), bề mặt vết nứt không thay đổi nhiều, cho thấy độ nhám và sự phân tán các thành phần pha đều tốt ở cả hai trường hợp. Tuy nhiên, khi so sánh với mẫu nhựa nền, có thể thấy rõ rằng bã sắn trong vật liệu composite đã ảnh hưởng đáng kể đến cấu trúc của nhựa nền.



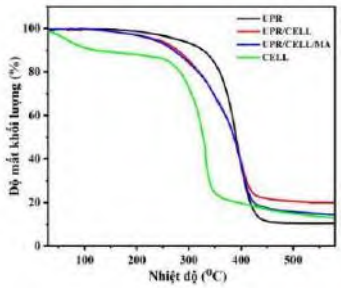
Hình 5: Ảnh SEM của các mẫu composite: a) nhựa nền UPR; b) gia cường 25 % Bã sắn; c) gia cường 25% Bã sắn, 1 % MA; d) tinh thể cellulose bã sắn



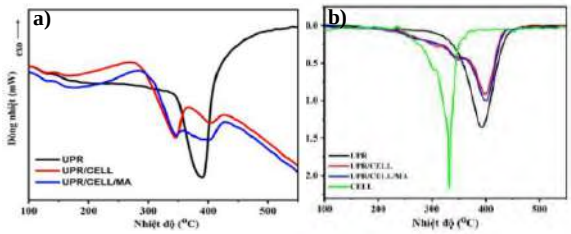
Hình 6: Phổ FT-IR của bã sắn thô và bã sắn sau khi xử lý

FTIR (Hình 6) chứng minh loại bỏ đáng kể tinh bột: dải O-H dịch ~3324 → 3410 cm^{-1}, các dải 1150/858/760 cm^{-1} suy giảm rõ, trong khi mũi 1022 → 1058 cm^{-1} (C-O của cellulose tinh thể) tăng. Mẫu sau xử lý vì vậy giàu cellulose và bề mặt sạch, giúp giảm kết tụ, cải thiện thấm ướt và phân tán trong nền UPR. Các nhóm -OH còn lại trở thành điểm tương tác liên diện (liên kết H, ester hóa với MA), qua đó tăng bám dính sợi - nền và hiệu quả truyền ứng suất [9, 10].

Phân tích TGA (Hình 7) cho thấy nhựa UPR thuần có độ ổn định nhiệt cao (phân hủy chính > 337 °C), trong khi cellulose từ bã sắn lại kém bền hơn đáng kể (phân hủy > 245 °C). Do đó, khi kết hợp thành composite, vật liệu bắt đầu phân hủy ở nhiệt độ sớm hơn so với nhựa nền. Tuy nhiên, một điểm tích cực là lượng tro còn lại của composite (~20 %) cao hơn hẳn so với nhựa UPR (~11 %), cho thấy khả năng chống cháy được cải thiện. Kết quả này chứng tỏ việc thêm bã sắn làm giảm độ bền nhiệt ban đầu nhưng lại tăng lượng than hóa cuối cùng, có thể do vai trò làm chậm cháy của lignin.



Hình 7: Giản đồ TGA của mẫu 25% bã sắn, MA so với nhựa nền, cellulose



Hình 8: a) Giản đồ DSC của mẫu composite 25 % bã sắn, biến tính MA so với nhựa nền và cellulose quét gia nhiệt đến 550 °C, b) Giản đồ DTG của mẫu composite 25 % bã sắn, biến tính MA so với nhựa nền và cellulose

Phân tích DSC (Hình 8a) cho thấy các mẫu composite xuất hiện các đỉnh tỏa nhiệt yếu ở 83, 88 và 145 °C khi gia nhiệt đến 200 °C, điều này khẳng định sự tồn tại của một phần nhỏ nhựa UPR chưa đóng rắn hoàn toàn. Nguyên nhân có thể là do khả năng thấm ướt kém của nhựa có độ nhớt cao và phản ứng đóng rắn không đồng đều trên bề mặt sợi gia cường. Đáng chú ý, việc bổ sung MA làm tăng nhiệt độ bắt đầu đóng rắn, cho thấy thời gian đóng rắn bị kéo dài, có thể do MA làm thay đổi cấu trúc mạng lưới polymer và tương tác với chất khơi mào MEKP [11, 12]. Ở vùng nhiệt độ cao hơn (300-450 °C), tất cả các mẫu đều thể hiện một đỉnh phân hủy đối xứng, phù hợp với kết quả từ phân tích TG/DTG (Hình 8b). Hiệu ứng nhiệt trong vùng này là sự chồng chéo phức tạp giữa quá trình thu nhiệt và tỏa nhiệt, khẳng định tác động của cellulose lên đặc tính nhiệt của vật liệu. Sự gia tăng hiệu ứng thu nhiệt cũng cho thấy composite có mức độ không đồng nhất cao hơn so với nhựa nền. Mặc dù vậy, sự hiện diện của bã sắn không làm thay đổi đáng kể nhiệt độ phân hủy chính (Td), có thể do lớp than bảo vệ hình thành từ sự nhiệt phân của nhựa nền.

KẾT LUẬN

Trong nghiên cứu này, composite xanh trên nền nhựa polyester bất bão hòa được chế tạo thành công bằng phương pháp phối trộn và đóng rắn đơn giản, dễ thực hiện, có khả năng ứng dụng thực tiễn. Quy trình xử lý kiềm và tẩy trắng đã loại bỏ hiệu quả lignin và hemicellulose, thu được cellulose tinh sạch từ bã sắn - một phụ phẩm nông nghiệp sẵn có, góp phần nâng cao giá trị sử dụng. Kết quả khảo sát cho thấy hàm lượng cellulose có ảnh hưởng rõ rệt đến đặc tính của composite. Composite xanh có độ bền uốn và độ bền va đập cao hơn so với nhựa nền nguyên chất, đồng thời có độ ổn định nhiệt tốt hơn. Quan sát SEM khẳng định sự phân tán tương đối đồng đều của cellulose trong nền nhựa, là cơ sở cho việc cải thiện cơ - nhiệt tính. Nghiên cứu này không chỉ chứng minh hiệu quả của phương pháp tổng hợp trong việc tạo ra composite sinh học, mà còn khẳng định tiềm năng ứng dụng của bã sắn trong sản xuất vật liệu xanh. Đây là hướng đi khả thi, vừa góp phần giảm thiểu chất thải nông nghiệp, vừa mở ra các triển vọng ứng dụng trong công nghiệp và bảo vệ môi trường.

Lời cảm ơn: Nghiên cứu được thực hiện tại Phòng thí nghiệm Cơ sở Khoa học vật liệu thuộc Khoa Khoa học và Công nghệ Vật liệu, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh.

Tài liệu tham khảo

1. O. Faruk, A.K. Bledzki, H.P. Fink, and M. Sain, Progress in Polymer Science, 37, 11, 1552-1596 (2012).
2. A.K. Mohanty, M. Misra, and L.T. Drzal, CRC Press, Boca Raton (2005).
3. N.T. Dung et al., Journal of Natural Fibers, 17, 7, 925-936 (2020).
4. K.L. Pickering, M.G.A. Efendy, and T.M. Le, Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 83, 98-112 (2016).
5. H. Kargarzadeh, Polymer, 56, 346-357 (2015).
6. A. Bindal, Indian Journal of Materials Science, 6, 1-6 (2013).
7. Y. Peng, Cellulose, 22, 3199-3215 (2015).
8. P.J. Roe and M.P. Ansell, Journal of Materials Science, 20, 4015-4020 (1985).
9. E.A. Arik Kibar, International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials, 63, 342-351 (2014).
10. T. Hong, Food Chemistry, 12, 1-16 (2021).
11. M. Wei, Materials Today Communications, 34, 1-20 (2022).
12. R. Pradipta, Chemical Process and Engineering, 1-6 (2017).

TỔNG HỢP LỚP PHỦ CALCIUM CARBONATE LÊN BỀ MẶT TITAN BẰNG PHƯƠNG PHÁP THỦY NHIỆT

Lê Thị Băng*, Nguyễn Anh Sơn, Bùi Đức Long

Khoa Kỹ thuật Vật liệu, Trường Vật liệu, Đại học Bách khoa Hà Nội, Số 1 Đại Cồ Việt, Bạch Mai, Hà Nội

*Email: bang.lethi@hust.edu.vn

Tóm tắt:

Titan (Ti) và hợp kim Ti đã được nghiên cứu và ứng dụng rộng rãi trong lĩnh vực cấy ghép chỉnh hình và nha khoa nhờ khả năng tương thích sinh học cao cùng các tính chất cơ học thích hợp. Tuy nhiên, bề mặt Ti luôn tồn tại lớp màng thụ động titanium oxide (TiO_2), vốn trơ về mặt hóa học, khiến bề mặt Ti không hình thành liên kết hóa với mô xương khi cấy ghép. Điều này làm hạn chế quá trình hình thành xương mới, cũng như nguy cơ lỏng lẻo tại vị trí tiếp xúc giữa vật cấy và xương chủ. Nhằm nâng cao khả năng tương thích sinh học và tăng hoạt tính sinh học, Ti thường được phủ các lớp vật liệu có hoạt tính sinh học. Trong nghiên cứu này, calcium carbonate ($CaCO_3$) được phủ lên bề mặt Ti bằng phương pháp thủy nhiệt. Trước khi phủ, Ti được hoạt hóa trong môi trường kiềm bằng cách nhúng trong dung dịch NaOH 5 mol/L. Ti-OH sau đó được xử lý thủy nhiệt lần lượt trong dung dịch $CaCl_2$ 1 mol/L và Na_2CO_3 1 mol/L ở 120 ^oC trong 24 giờ. Mẫu Ti sau khi phủ được kiểm tra đánh giá bằng các phương pháp như phương pháp nhiễu xạ tia X, kính hiển vi điện tử quét SEM, đo độ nhám và hình thái bề mặt. Kết quả cho thấy lớp phủ calcite được tạo thành trên bề mặt Ti. Hơn nữa, các tinh thể calcite có dạng trụ và dạng lập phương phân bố cục bộ trên bề mặt. Lớp phủ calcite làm tăng độ nhám bề mặt từ Ra = 0,5 µm (trước khi phủ) lên Ra = 1,5 µm (sau khi phủ). Các kết quả của nghiên cứu này là tiền đề để mở rộng nghiên cứu đánh giá sâu hơn về lớp phủ calcite lên Ti ứng dụng trong chỉnh hình và nha khoa.

Từ khóa: Calcium carbonate, titan, thủy nhiệt, Osteoconductivity, ứng dụng y sinh.

GIỚI THIỆU

Vật liệu y sinh kim loại bao gồm thép không gỉ, Ti và hợp kim Ti, và hợp kim Co-Cr được sử dụng rộng rãi trong chỉnh hình và nha khoa do chúng có đặc tính tương thích sinh học, cơ tính phù hợp và khả năng chống ăn mòn tốt [1]. Tùy thuộc vào vị trí khuyết tật và yêu cầu cụ thể mà sự lựa chọn sử dụng vật liệu y sinh kim loại khác nhau. Ví dụ, thép không gỉ 316L được sử chủ yếu sử dụng làm đinh vít xương, trong khi hợp kim Co-Cr thường được sử dụng ở vị trí khớp hoặc vị trí có sự trượt lên nhau giữa các vật liệu. Đặc biệt, kim loại và hợp kim Ti thường được sử dụng nhiều nhất trong chỉnh hình và nha khoa do chúng có độ bền riêng cao (tỉ trọng khoảng 4,43 g/cm^3) và có môđun đàn hồi (110 GPa) thấp hơn so với các vật liệu kim loại y sinh khác [2]. Ngoài ra, nhờ khả năng tương thích - tương hợp kinh học mà Ti và hợp kim Ti được dử sử dụng trong các cấy ghép lâu dài như chân răng và khớp háng [3].

Tuy nhiên, khả năng thích hợp xương và dẫn xương của Ti và hợp kim Ti vẫn còn hạn chế do bề mặt tồn tại lớp TiO_2, vốn trơ về mặt hóa học. Do vậy, bề mặt của cấy ghép Ti không tồn lại liên kết hóa học với xương chủ [4]. Về lâu dài sẽ gây ra hiện tượng teo và lỏng lẻo tại khu vực cấy, và việc thay thế cấy ghép mới là bắt buộc và làm tăng chi phí cũng như gánh nặng bệnh tật cho bệnh nhân.

Ngoài ra, bề mặt trơ này của Ti cũng làm giảm khả năng bám dính của tế bạo tạo xương, là tiền đề để các hoạt động của tế bào diễn ra, giúp thúc đẩy quá trình tái tạo xương [5]. Điều này làm kéo dài thời gian chữa lành và gây bất lợi với các bệnh nhân cần thời gian phục hồi nhanh.

Do đó, việc cải thiện đặc tính bề mặt của Ti bằng các phương pháp phủ một lớp vật liệu có hoạt tinhs sinh học là giải pháp tiềm năng nhằm tăng cường khả năng tích hợp xương của Ti. Đặc tính tích hợp xương là quá trình tương tác hóa học giữa vật cấy và mô xương giúp hình thành xương mới, giúp phục hồi các khuyết tật xương.

Calcium carbonate ($CaCO_3$) là hợp chất có đặc tính tương thích sinh học và phân hủy sinh học thường được ứng dụng trong cấy ghép xương [6]. Các nghiên cứu cho thấy $CaCO_3$ có khả năng tái tạo xương nhanh hơn so với hydroxyapatite (HAp, $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ [7] do chúng dễ dàng bị phân hủy bởi tế bào hủy xương. Ngoài ra $CaCO_3$ cũng có khả năng cân bằng pH (buffering effect) giúp ổn định môi trường sinh học ở vị trí cấy ghép [8]. Hơn nữa, $CaCO_3$ còn được biết đến là tiền chất trong tổng hợp apatite tự nhiên thông qua phản ứng phân hủy

và kết tủa trong môi trường có chứa ion phosphate [9]. Tuy nhiên, việc chế tạo lớp phủ $CaCO_3$ lên Ti vẫn đang là thách thức lớn do bề mặt trơ của Ti không tạo ra phản ứng hóa học nào với môi trường xung quanh. Do đó, bề mặt Ti cần phải xử lý tẩm thực trước khi phủ, đồng thời cần thực hiện phủ trong điều kiện thủy nhiệt để thúc đẩy tạo ra các ion Ti trên bề mặt, giúp liên kết với các ion Ca và CO_3 trong dung dịch phủ được dễ dàng.

Mục đích của nghiên cứu này là tổng hợp lớp vật liệu hoạt tính sinh học $CaCO_3$ lên bề mặt Ti bằng phương pháp thủy nhiệt, đồng thời đánh giá đặc tính của lớp phủ bằng các phương pháp khác nhau như phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD), phương pháp đo hiển vi điện tử quét kết hợp với đo phổ tán sắc năng lượng (SEM-EDS), phương pháp phân tích hình thái bề mặt.

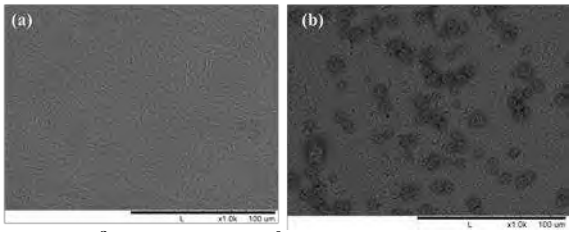
THỰC NGHIỆM

Mẫu Ti (10*10*1 mm) mài bằng giấy mài SiC (#400 đến #1200) và đánh bóng bằng dạ đánh bóng, sau đó được làm sạch bằng cách rửa với cồn, nước cất trong môi trường rung siêu âm. Mẫu Ti sau đó sẽ được tẩm thực trong dung dịch NaOH 5 mol/L (Xilong, China) ở 70 ^oC trong 30 phút nhằm loại bỏ hoàn toàn lớp oxide TiO_2. Mẫu Ti sau tẩm thực được xử lý thủy nhiệt lần lượt trong các dụng dịch $CaCl_2$ 1 mol/L ở 120 ^oC trong 2 giờ (Xilong, China) và Na_2CO_3 1 mol/L (Xilong, China) ở 120 ^oC trong 24 h. Mẫu Ti sau khi phủ được rửa sạch bằng nước cất trong môi trường rung siêu âm và được sấy khô trước khi được kiểm tra đánh giá bề mặt.

Thành phần pha của mẫu Ti trước và sau khi phủ được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (PANalytical, AERIS). Hình thái và cấu trúc tế vi của bề mặt mẫu Ti được quan sát bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM, JEOL JSM-IT200). Độ nhám bề mặt của mẫu Ti trước và sau khi phủ được đo bằng kính hiển vi quang học kỹ thuật số (Keyence, VHX7000).

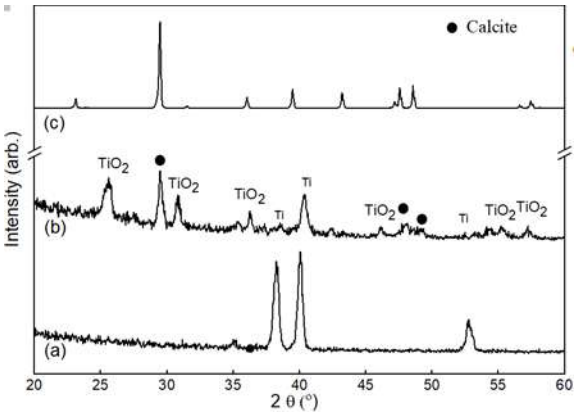
KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Hình 1 là ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) của bề mặt mẫu Ti trước và sau khi phủ với $CaCO_3$. Từ Hình 1 thấy rằng, mẫu Ti trước khi phủ có bề mặt nhẵn gồm các đường vân uốn lượn đặc trưng của mẫu Ti sau khi được tẩm thực trong NaOH. Ngoài ra, không quan sát thấy các tính thể nào khác trên bề mặt (Hình 1a). Ngược lại, bề mặt Ti sau khi phủ có xuất hiện các tinh thể hình khối lập phương phân bố đồng đều trên bề mặt. Các tinh thể lập phương này là cấu trúc tinh thể đặc trưng của calcite (một dạng thù hình của $CaCO_3$). Ngoài ra, bề mặt của Ti sau khi phủ xuất hiện thô và nhám hơn so với bề mặt trước khi phủ. Tuy nhiên, cần chú ý rằng các tinh thể lập phương mặc dù phân bố đồng đều nhưng không bao phủ toàn bộ bề mặt mẫu.



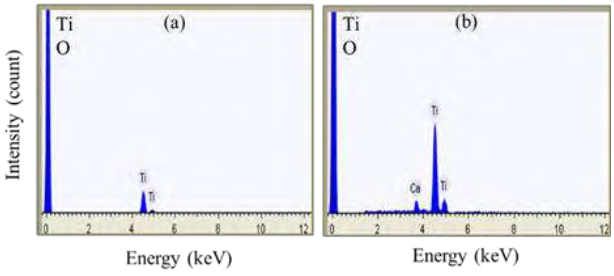
Hình 1: Ảnh SEM của bề mặt Ti trước khi phủ (a) và sau khi phủ với $CaCO_3$ (b)

Hình 2 là phổ nhiễu xạ tia X của Ti trước và sau khi phủ với $CaCO_3$. Phổ nhiễu xạ tia X của $CaCO_3$ chuẩn được sử dụng để so sánh.



Hình 2: Phổ nhiễu xạ tia X của các mẫu: (a) Ti trước khi phủ, (b) Ti sau khi phủ với $CaCO_3$, (c) Calcite chuẩn

Từ Hình 2 thấy rằng, khi so sánh mẫu Ti trước khi phủ (Hình 1a) và mẫu calcite chuẩn (Hình 1c), mẫu Ti sau khi phủ với $CaCO_3$ (Hình 1b) ngoài các peak nhiễu xạ của nền Ti còn xuất hiện thêm các peak nhiễu xạ đặc trưng của calcite (JCPDS #47-1743). Ngoài ra, các peak nhiễu xạ của rutile TiO_2 cũng xuất hiện trong phổ nhiễu xạ của mẫu Ti sau khi phủ với $CaCO_3$, là pha thường xuất hiện khi Ti được xử lý thủy nhiệt.



Hình 3: Phổ tán sắc năng lượng tia X của các mẫu: (a) Ti trước khi phủ, (b) Ti sau khi phủ với $CaCO_3$

Hình 3 là ảnh phổ tán sắc năng lượng tia X của mẫu trước và sau phủ với $CaCO_3$. Thấy rằng, mẫu trước khi phủ chỉ có Ti và O (Hình 2a). Sau khi phủ với $CaCO_3$, các nguyên tố trên bề mặt bao gồm Ti, O và Ca. Điều này phù hợp với kết quả về thành phần pha theo giản đồ XRD ở Hình 2.

Độ nhám của mẫu Ti trước và sau khi phủ với $CaCO_3$ được đo bằng kính hiển vi quang học kỹ thuật số VHX7000. Kết quả cho thấy độ nhám Ra của mẫu trước khi phủ là 0,5 µm ± 0,2 µm và tăng lên 1,5 µm ± 0,2 µm khi Ti được phủ với calcite. Đô nhám bề mặt của cấy ghép là thông số quan trọng dự đoán khả năng cư trú và bám dính của tế bào tạo xương, từ đó thúc đẩy quá trình tăng sinh, biệt hóa và khoáng hóa tiếp theo của tế bào khi cấy ghép vào xương chủ. Kết quả nghiên cứu đã chỉ ra rằng, độ nhám của cấy ghép Ti khoảng 1-1,5 µm là cần thiết để thúc đẩy sự liên kết giữa vật chủ và vậy cấy [10, 11]. Do vậy, kết quả độ nhám của mẫu Ti sau khi phủ $CaCO_3$ trong nghiên cứu này được xem là tối ưu để thúc đẩy hoạt động của tế bào tạo xương trong giai đoạn tiếp theo.

KẾT LUẬN

Lớp phủ vật liệu hoạt tính sinh học calcite ($CaCO_3$) đã được phủ lên cấy ghép Ti bằng phương pháp thủy nhiệt, thông qua việc nhúng mẫu Ti đã được tẩm thực trong dung dịch NaOH lần lượt vào các dung dịch $CaCl_2$ và Na_2CO_3. Lớp phủ $CaCO_3$ bao gồm các tinh thể lập phương phân bố đồng đều trên bề mặt Ti nhưng chưa bao phủ hoàn toàn bề mặt. Thành phần pha của lớp bề mặt sau khi phủ bao gồm calcite và rutile TiO_2. Độ nhám của bề mặt Ti sau khi phủ với $CaCO_3$ là Ra = 1,5 µm, phù hợp cho các đánh giá tiếp theo như *in vitro* và *in vivo*.

Lời cảm ơn: Nghiên cứu này được tài trợ bởi Đại học Bách khoa Hà Nội trong đề tài mã số T2024-PC-106.

Tài liệu tham khảo

1. R. Davis et al., The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 120 (3), 1473-1530 (2022).
2. W. Abd-Elaziem et al., Materials & Design, 241, 112850 (2024).
3. S.J. Gobbi et al., Biomedical Research Network+, LLC, 16(1), 11740-11742 (2019).
4. R. Sunarso et al., Mater Sci Eng C Mater Biol Appl., 68, 291-298 (2016).
5. T. Stich et al., Bioeng Transl Med., 7 (1) (2021).
6. C. Tan et al., Adv Colloid Interface Sci., 309 (102791), 30 (2022).
7. K. Ishikawa et al., Journal of Biomedical Materials Research Part A, 104 (3), 652-658 (2016).
8. L.T. Bang et al., Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials, 108 (2), 429-438 (2020).
9. K. Ishikawa, Materials, 3 (2), 1138-1155 (2010).
10. M.M. Shalabi et al., Journal of Dental Research, 85 (6), 496-500 (2006).
11. R. Shi et al., J Biomater Appl., 34 (7), 917-927 (2020).

TỐI ƯU ĐIỀU KIỆN TỔNG HỢP VÀ ỨNG DỤNG NANO BẠC CITRATE TRONG NUÔI CẤY MÔ CHUỐI GIÀ NAM MỸ (*Cavendish bananas*)

Lê Thị Hiên[1,*], Vũ Thị Huyền[1], Bùi Thị Dung[1], Phùng Thị Phương Nhung[2]

[1]Khoa Công nghệ nông nghiệp, Trường Đại học Công nghệ, Đại học Quốc gia Hà Nội, Nhà E3, 144 Xuân Thủy, Cầu Giấy, Hà Nội
[2]Phòng thí nghiệm trọng điểm Công nghệ tế bào thực vật, Viện Di truyền nông nghiệp, Viện Khoa học nông nghiệp Việt Nam, Đường Phạm Văn Đồng, Nghĩa Đô, Hà Nội

*Email: lehien@vnu.edu.vn

Tóm tắt:

Việc cung cấp cây chuối giống sạch bệnh với số lượng lớn là yêu cầu cấp thiết trong sản xuất nông nghiệp tại Việt Nam. Nuôi cấy mô (NCM) là phương pháp nhân giống nhanh, hiệu quả; tuy nhiên, nhiễm vi sinh trong môi trường nuôi cấy làm giảm tỷ lệ cây giống sạch bệnh và hiệu suất kinh tế. Nghiên cứu này đề xuất sử dụng hạt nano bạc citrate (AgCit) như tác nhân thay thế phương pháp khử trùng bằng nhiệt. Hạt AgCit được tổng hợp bằng phương pháp khử hóa học, khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ và tốc độ khuấy đến đặc trưng hệ keo. Điều kiện tối ưu xác định là 95°C và 300 rpm, tạo ra dung dịch AgCit nồng độ 100 ppm, có kích thước trung bình 45±5 nm, thế zeta -66±7 mV, đỉnh hấp thụ UV-Vis tại λmax = 427 nm với độ hấp thụ A427 khoảng 0,75. AgCit được đưa vào môi trường ra rễ trong nuôi cấy *in vitro* chuối Cavendish để đánh giá tác động đến tỷ lệ nhiễm vi sinh và sinh trưởng. Kết quả cho thấy môi trường có nồng độ AgCit ≥ 0,25 ppm không bị nhiễm vi sinh sau 4 tuần (so với 57 % ở đối chứng). Đồng thời, chiều dài rễ dài nhất và khối lượng tươi của cây chuối tăng đáng kể, đặc biệt ở nồng độ 1 ppm. Kết quả cho thấy tiềm năng ứng dụng AgCit trong khử trùng môi trường nuôi cấy mô và thúc đẩy sinh trưởng cây chuối *in vitro*.

Từ khóa*:* *Cavendish bananas*, chuối già Nam Mỹ, nano bạc citrat, nuôi cấy mô.

GIỚI THIỆU

Chuối Già Nam Mỹ được trồng nhiều ở Việt Nam với mục đích xuất khẩu, bởi giống chuối này cho năng suất cao và phẩm chất tốt. Chính vì vậy, cần phải có số lượng lớn cây giống chuối sạch bệnh, chất lượng tốt và đồng đều để phục vụ sản xuất. Nuôi cấy mô là công nghệ cho phép nhân giống nhanh và hiệu quả. Tuy nhiên, nhiễm vi sinh trong môi trường nuôi cấy làm giảm tỷ lệ cây giống sạch bệnh và hiệu quả kinh tế [1, 2]. Ngày nay, công nghệ nano đang ngày càng phát triển với nhiều ứng dụng trong lĩnh vực NCM tế bào thực vật. Trong số các vật liệu nano, hạt nano bạc là vật liệu được nghiên cứu ứng dụng nhiều nhất. Sử dụng hạt nano bạc trong NCM có thể làm giảm tỉ lệ nhiễm vi sinh vật [3-5], tăng cường sự tăng sinh và cảm ứng chồi [6], hạn chế hiện tượng thủy tinh thể và tăng tỷ lệ sống của cây con *in vitro* [7]. Trong nghiên cứu này, tối ưu các điều kiện tổng hợp hạt nano bạc citrate (AgCit). Đồng thời sử dụng hạt AgCit từ quy trình tổng hợp đã tối ưu để đánh giá tác động của chúng đến tỷ lệ nhiễm vi sinh của môi trường NCM (không khử trùng nhiệt) và sự sinh trưởng, phát triển của cây chuối Già Nam Mỹ NCM ở giai đoạn ra rễ.

THỰC NGHIỆM

Vật liệu: Bạc nitrat (Fisher Chemical), trisodium citrate (TSC) (Weng Jiang Reagent), môi trường MS (Murashige & Skoog) (Sigma Aldrich), đường sucrose và agar (Việt Nam), chồi giống chuối Già Nam Mỹ được tạo ra thông qua NCM *in vitro* (Viện Di truyền nông nghiệp).

Phương pháp tổng hợp dung dịch keo nano bạc citrate và khảo sát ảnh hưởng của tốc độ khuấy từ và nhiệt độ lên các đặc trưng: Nhỏ từ từ dung dịch $AgNO_3$ (25 mM) vào dung dịch TSC (5 mM) đã được đặt trên máy khuấy từ có gia nhiệt với các tốc độ khuấy từ (200, 300 và 400 rpm) và nhiệt độ phản ứng (60 ^oC, 75 ^oC và 95 ^oC, sai số ±5 °C). Sau khi dung dịch chuyển sang màu vàng nâu (khoảng 30 phút) thì tắt gia nhiệt. Tiếp tục khuấy trong 60 phút thì thu được mẫu vật liệu. Bảo quản mẫu thu được ở nhiệt độ 25±5 °C, tránh ánh sáng trực tiếp.

Phương pháp khảo sát đặc trưng của dung dịch keo nano bạc citrate: Quang phổ hấp thụ UV-vis được phân tích bằng quang phổ kế Nanodrop8000. Thế zeta và phân bố kích thước hạt được khảo sát bằng thiết bị SZ-100Z2.

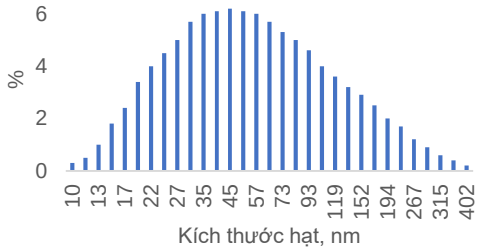
Phương pháp đánh giá ảnh hưởng của hạt nano bạc đến tỷ lệ nhiễm vi sinh của môi trường nuôi cấy mô: Môi trường MS bổ sung thêm đường, agar và hạt AgCit với các nồng độ 0 ppm; 0,25 ppm; 0,5 ppm; 1 ppm; 2 ppm (tương ứng với công thức thí nghiệm M0-M4) được đun sôi (không khử trùng) và đổ ra các túi NCM và ghim kín lại và để ở nhiệt độ phòng. Mẫu M0' không bổ sung AgCit và khử trùng ở nhiệt độ 121 ^{o}C trong 15 phút. Mỗi công thức làm 10 túi, mỗi túi chứa 50 mL môi trường. Thí nghiệm lặp lại 3 lần. Theo dõi số túi môi trường nhiễm vi sinh sau mỗi tuần. Tỷ lệ nhiễm được được xác định bằng tỉ lệ phần trăm của số túi nhiễm/tổng số túi.

Phương pháp đánh giá ảnh hưởng của hạt nano bạc đến sinh trưởng của cây chuối nuôi cấy mô: Thí nghiệm được tiến hành bằng cách cấy 5 chồi chuối vào mỗi túi môi trường, tương ứng với các công thức M1-M4 (không khử trùng bằng nhiệt và chứa AgCit ở các nồng độ 0,25 ppm; 0,5 ppm; 1 ppm và 2 ppm) và công thức M0' (khử trùng bằng nhiệt và không bổ sung AgCit). Các túi được đặt trên dàn nuôi trong điều kiện nhiệt độ 25±2 °C và độ ẩm 55±5 %. Sau 4 tuần nuôi cấy, các chỉ tiêu sinh trưởng được thu thập và phân tích, bao gồm: khối lượng tươi, số rễ, chiều dài rễ, số lá, chiều cao cây và hàm lượng diệp lục lá. Dữ liệu được xử lý bằng phần mềm Microsoft Excel để tính giá trị trung bình và độ lệch chuẩn, phân tích phương sai một nhân tố (one-way ANOVA) nhằm đánh giá sự khác biệt giữa các công thức, với ngưỡng ý nghĩa thống kê xác định ở mức $p < 0,05$.

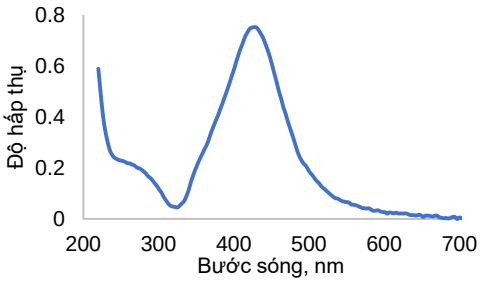
KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Tối ưu điều kiện tổng hợp dung dịch keo nano bạc citrat

Tất cả các mẫu dung dịch keo nano bạc citrate thu được đều có màu vàng nâu đặc trưng của nano bạc. Phổ hấp thụ UV-Vis của các công thức thể hiện đỉnh cực đại λ_{max} trong khoảng 421-427 nm, với giá trị hấp thụ cực đại dao động từ 0,27-0,75 (Bảng 1). Kích thước trung bình của hạt AgCit xác định bằng phương pháp DLS nằm trong khoảng 22-48 nm. Giá trị thế zeta của các mẫu dao động từ -8 mV đến -66 mV, phản ánh mức độ ổn định keo khác nhau. Trong đó, mẫu công thức CT5 có thế zeta -66±7 mV (nằm ngoài khoảng -30 mV đến +30 mV), cho thấy độ ổn định keo cao nhất. Kích thước hạt đo bằng DLS của mẫu này là 45±5 nm (Hình 1). Đồng thời, mẫu CT5 cũng thể hiện giá trị hấp thụ UV-Vis cực đại tại λ_{max} = 427 nm với cường độ 0,75, cao nhất trong số các công thức khảo sát (Hình 2). Từ các kết quả trên, điều kiện tổng hợp tối ưu dung dịch keo AgCit được xác định là tốc độ khuấy 300 rpm và nhiệt độ 95 °C.



Hình 1: Phân bố kích thước hạt của dung dịch keo nano bạc citrate CT5



Hình 2: Phổ hấp thụ UV-vis của dung dịch keo nano bạc citrate CT5

Bảng 1: Ảnh hưởng của tốc độ khuấy từ và nhiệt độ phản ứng lên các đặc trưng của hạt nano bạc citrat

Mẫu nano bạc citrate	Tốc độ khuấy, rpm	Nhiệt độ, ^{o}C	Kích thước hạt, nm	Thế zeta, mV	Uv-Vis	
					λ_{max}	A_{max}
CT1	200	75	39	-28	427	0,66
CT2	300	75	33	-28	424	0,71
CT3	400	75	22	-40	421	0,46
CT4	300	60	48	-8	421	0,27
CT5	300	95	45	-66	427	0,75

Ảnh hưởng của nano bạc citrat lên tỷ lệ nhiễm vi sinh của môi trường nuôi cấy mô chuối

Trong NCM thực vật, môi trường nuôi cấy thường được khử trùng bằng phương pháp hấp tiệt trùng ở nhiệt độ cao (117-121 °C) nhằm loại bỏ vi sinh vật. Tuy nhiên, trong nghiên cứu này, thay vì áp dụng phương pháp khử trùng nhiệt, dung dịch keo AgCit được sử dụng như một tác nhân khử trùng thay thế. Các nồng độ AgCit từ 0-2 ppm được bổ sung vào môi trường MS, sau đó theo dõi và ghi nhận tỷ lệ nhiễm vi sinh vật theo từng tuần (Bảng 2). Kết quả

cho thấy, trong các công thức M1-M4 (nồng độ AgCit từ 0,25 ppm đến 2 ppm), môi trường MS không xuất hiện nhiễm vi sinh sau 4 tuần. Trong khi đó, công thức M0 (môi trường không khử trùng bằng nhiệt và không bổ sung AgCit) có tỷ lệ nhiễm gia tăng theo thời gian, từ 10 % (tuần 1) đến 56,67 % (tuần 3). Ngay cả môi trường được khử trùng bằng nhiệt (M0') vẫn ghi nhận tỷ lệ nhiễm: 10 % sau tuần 1 và 13,33 % sau tuần 2. Như vậy, kết quả thực nghiệm khẳng định rằng bổ sung AgCit với nồng độ ≥ 0,25 ppm có khả năng khử trùng môi trường NCM trong ít nhất 4 tuần, đồng thời cho hiệu quả tương đương và tốt hơn so với phương pháp khử trùng nhiệt truyền thống.

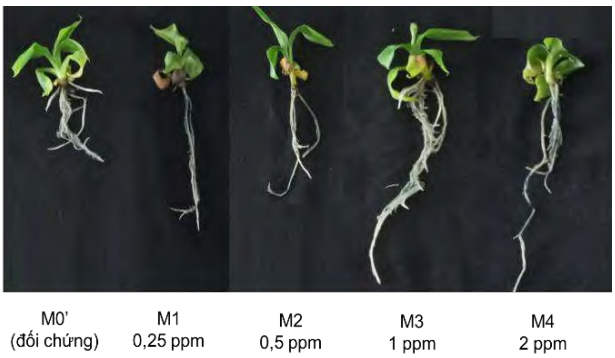
Bảng 2: Tỉ lệ nhiễm vi sinh sau mỗi tuần của môi trường có bổ sung hạt nano bạc citrat với các nồng độ khác nhau và không hấp khử trùng bằng nhiệt

Mẫu môi trường	Nồng độ AgCit, ppm	Tỉ lệ nhiễm (%)			
		1 tuần	2 tuần	3 tuần	4 tuần
M0	0	10	23,33	56,67	56,67
M0'	0	10	13,33	13,33	13,33
M1	0,25	0	0	0	0
M2	0,5	0	0	0	0
M3	1	0	0	0	0
M4	2	0	0	0	0

Ảnh hưởng của nano bạc citrat lên sinh trưởng của cây chuối nuôi cấy mô

Sau 4 tuần nuôi cấy, các cây chuối con thu được có hình thái bên ngoài ở giai đoạn tạo rễ tương đối giống nhau giữa các công thức bổ sung AgCit và mẫu đối chứng (Hình 3). Một số chỉ tiêu sinh trưởng và phát triển của cây chuối được ghi nhận, bao gồm: khối lượng tươi của cây, số rễ, chiều dài rễ dài nhất, chiều dài thân cây, số lá, chiều dài lá và hàm lượng diệp lục lá. Các số liệu này được thể hiện trong Bảng 3. Các chỉ tiêu sinh trưởng gồm số rễ, số lá, chiều dài lá và hàm lượng diệp lục (SPAD) không có sự khác biệt có ý nghĩa thống kê giữa các công thức thí nghiệm.

Khối lượng tươi được sử dụng như một chỉ tiêu quan trọng để đánh giá khả năng sinh trưởng, phản ánh tổng sinh khối của cây trong điều kiện thí nghiệm. Chỉ số này thường được dùng để so sánh hiệu quả của các công thức môi trường nuôi cấy. Kết quả cho thấy khối lượng tươi trung bình của mẫu đối chứng (M0') đạt 2,2 g. Công thức M3 (1 ppm) cho khối lượng tươi cao nhất 2,8 g, vượt trội so với đối chứng với sự khác biệt có ý nghĩa thống kê ($p < 0,05$) (Hình 4). Như vậy, bổ sung AgCit ở nồng độ 1 ppm cho thấy hiệu quả tích cực trong việc thúc đẩy sinh trưởng cây chuối ở giai đoạn tạo rễ, thể hiện qua sự gia tăng khối lượng tươi.



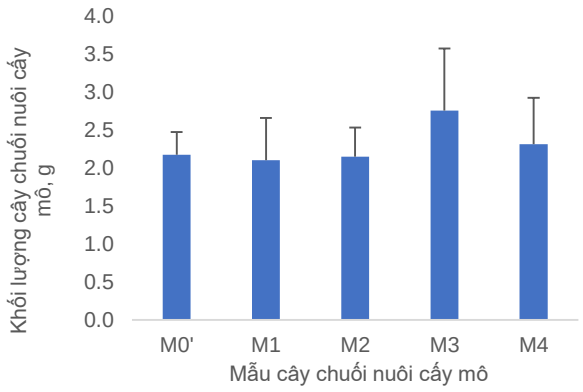
Hình 3: Hình ảnh cây chuối NCM sau 4 tuần cảm ứng ra rễ trong môi trường có bổ sung AgCit

Chiều dài rễ phản ánh khả năng kéo dài tế bào rễ và tốc độ phát triển của hệ rễ, từ đó đánh giá tiềm năng hấp thu nước và chất dinh dưỡng - những yếu tố then chốt giúp cây con sinh trưởng khỏe mạnh. Kết quả trình bày ở Hình 5 cho thấy chiều dài rễ trung bình của mẫu đối chứng M0' đạt 13,4 cm. Các công thức M3 và M4 cho chiều dài rễ tăng đáng kể so với đối chứng tương ứng là 20,0 cm và 22,5 cm, với sự khác biệt có ý nghĩa thống kê ($p < 0,05$). Như vậy, bổ sung AgCit ở nồng độ ≥ 1 ppm có tác động tích cực đến sự phát triển chiều dài rễ của cây chuối trong giai đoạn nuôi cấy, góp phần nâng cao khả năng hấp thu dinh dưỡng và nước của cây con.

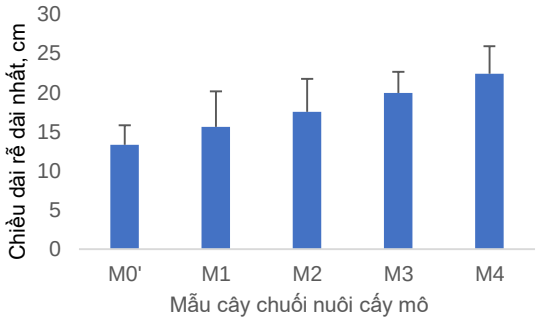
Chiều dài thân là chỉ tiêu quan trọng để đánh giá sự sinh trưởng trong giai đoạn NCM, phản ánh hoạt động của mô phân sinh đỉnh, tốc độ kéo dài tế bào cũng như khả năng sử dụng và phân bổ dinh dưỡng của cây. Kết quả phân tích (Hình 6) cho thấy mẫu đối chứng M0' có chiều dài thân trung bình 2,3 cm, cao nhất trong các công thức khảo sát. Trong khi đó, các công thức bổ sung AgCit cho giá trị thấp hơn. Như vậy, bổ sung AgCit ở nồng độ 0,25-2 ppm làm giảm chiều dài thân so với đối chứng M0', với sự khác biệt có ý nghĩa thống kê ($p < 0,05$). Kết quả này cho thấy mặc dù AgCit có tác động tích cực đến sự phát triển hệ rễ, song lại làm hạn chế sự kéo dài thân trong giai đoạn nuôi cấy, có thể do sự thay đổi cân bằng sinh trưởng giữa rễ và thân dưới tác động của hạt AgCit.

Hiện tượng này có thể được giải thích bởi các cơ chế sinh lý và sinh hóa của AgCit đối với cây: (i) AgCit có khả năng ức chế ethylene - một hormone

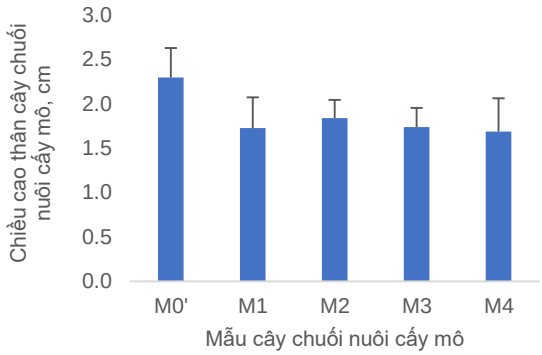
liên quan đến quá trình kéo dài tế bào, từ đó làm chậm sinh trưởng thân nhưng lại kích thích hình thành rễ; (ii) AgCit ở nồng độ thấp có thể gây áp lực oxy hóa nhẹ, ảnh hưởng đến hoạt động của mô phân sinh đỉnh thân, làm giảm phân chia và kéo dài tế bào; (iii) cây có xu hướng phân bổ lại nguồn lực sinh trưởng, ưu tiên phát triển hệ rễ thay vì thân, nhằm tăng cường khả năng hấp thu nước và dinh dưỡng.



Hình 4: Biểu đồ ảnh hưởng của nồng độ AgCit đến khối lượng tươi của cây chuối NCM sau 4 tuần



Hình 5: Biểu đồ ảnh hưởng của nồng độ AgCit đến chiều dài rễ của cây chuối NCM sau 4 tuần



Hình 6: Biểu đồ ảnh hưởng của nồng độ AgCit đến chiều dài thân của cây chuối NCM sau 4 tuần

Bảng 3: Ảnh hưởng của nồng độ AgCit lên các chỉ tiêu sinh trưởng của cây chuối giai đoạn ra rễ

Mẫu chuối	Khối lượng cây, g	Số rễ	Chiều dài rễ dài nhất, cm	Chiều dài thân, cm	Số lá	Chiều dài lá, cm	Hàm lượng diệp lục, đơn vị SPAD
M0'	2,2±0,3	5,1±1,1	13,4±2,5	2,3±0,3	6,4±0,5	4,5±0,5	32,1±3,9
M1	2,1±0,6	5,0±0,0	15,7±4,6	1,7±0,3	5,7±0,5	4,1±0,7	31,5±7,0
M2	2,2±0,4	5,3±0,5	17,6±4,2	1,8±0,2	5,7±0,5	4,2±0,3	37,3±8,5
M3	2,8±0,8	3,9±1,0	20,0±2,7	1,7±0,2	5,1±0,9	4,2±0,6	37,8±10,2
M4	2,3±0,6	3,9±1,7	22,5±3,5	1,7±0,4	4,8±0,8	4,2±0,7	39±10

Như vậy, sự hiện diện của AgCit trong môi trường nuôi cấy đã tạo ra sự điều hòa cân bằng sinh trưởng: thúc đẩy sự phát triển của hệ rễ trong khi hạn chế quá trình kéo dài thân. Đây là một phát hiện có ý nghĩa, gợi mở khả năng ứng dụng AgCit như một yếu tố điều hòa sinh trưởng nhằm tạo cây con có hệ rễ khỏe mạnh, thích hợp cho giai đoạn chuyển cây ra vườn ươm.

KẾT LUẬN

Nghiên cứu đã tối ưu được điều kiện tổng hợp dung dịch keo AgCit ổn định, với công thức CT5 (tốc độ khuấy 300 rpm, nhiệt độ 95 °C) cho kích thước hạt trung bình 45±5 nm và thế zeta -66±7 mV. Kết quả cho thấy dung dịch AgCit ở nồng độ ≥ 0,25 ppm có khả năng khử trùng hiệu quả môi trường NCM chuối. Ở nồng độ 1 ppm, AgCit thúc đẩy sự gia tăng khối lượng tươi và chiều dài rễ, trong khi làm giảm chiều dài thân cây. Những phát hiện này gợi mở tiềm năng ứng dụng AgCit như một tác nhân vừa khử trùng, vừa điều hòa sinh trưởng trong sản xuất cây chuối NCM quy mô công nghiệp.

Tài liệu tham khảo

1. A. Kumar et al., Biotech Asia, 21, 4, 123-134 (2024).
2. R. Sharma et al., Scientia Horticulturae, 310, 111256 (2023).
3. H.T. Tung et al., Plant Cell, Tissue and Organ Culture, 146, 1, 57-69 (2021).
4. S. Tamimi et al., Applied Sciences, 13, 9, 4507 (2023).
5. C. Álvarez et al., SN Applied Sciences, 2, 12, 1240 (2020).
6. A. Samad, Nanomaterials, 15, 6, 1521 (2025).
7. T. Toth et al., Front. Plant Sci., 16, 1527137 (2025).

NGHIÊN CỨU SỰ HÌNH THÀNH VÀ ỨNG DỤNG CỦA HẠT NANO ZnO SỬ DỤNG PHƯƠNG PHÁP TỔNG HỢP XANH

Nguyễn Thảo Chi[1], Phạm Văn Thắng[1], Trần Thanh Thái[2], Nguyễn Thị Tuyết Mai[3], Nguyễn Xuân Sáng[4], Lưu Thị Lan Anh[1,*]

[1]Khoa Vật lý kỹ thuật, Đại học Bách khoa Hà Nội, Số 1 Đại Cồ Việt, Bạch Mai, Hà Nội
[2]Khoa Kỹ thuật & Công nghệ, Trường Đại học Quy Nhơn, Số 170 An Dương Vương, Quy Nhơn Nam, Gia Lai
[3]Trường Hóa, Khoa học và Sự sống, Đại học Bách khoa Hà Nội, Số 1 Đại Cồ Việt, Bạch Mai, Hà Nội
[4]Viện Công nghệ tiên tiến, Trường Đại học Tôn Đức Thắng,
Số 19 Nguyễn Hữu Thọ, Tân Hưng, Thành phố Hồ Chí Minh

*Email: anh.luuthilan@hust.edu.vn

Tóm tắt:

Oxit kẽm (ZnO) là một trong những hạt nano oxit kim loại quan trọng được giới khoa học chú ý hiện nay. Tập hợp các đặc tính độc đáo của hạt nano ZnO như xúc tác, khả năng quang hóa, tác dụng chữa bệnh, diệt nấm, kháng khuẩn và lọc tia cực tím,… đã làm cho hạt nano ZnO trở thành một tác nhân đa chức năng và hứa hẹn hơn cho việc xử lý nước thải thay thế cho các quy trình sản xuất hạt nano vật lý và hóa học thông thường. Trong nghiên cứu này, hạt nano ZnO đã được tổng hợp qua phương pháp tổng hợp xanh sử dụng muối kẽm acetat và dịch chiết hạt dành dành mà không sử dụng chất điều chỉnh pH thông thường như ammoniac, hexamethylentetramin,… Đặc trưng cấu trúc, hình thái và tính chất của hạt nano đã được khảo sát. Kết quả nghiên cứu cho thấy nhóm hydroxyl thơm trong flavonoids, axit phenolic, rượu,… đóng vai trò như chất tạo phức và chất ổn định cho quá trình hình thành hạt nano ZnO. Hơn nữa, khả năng quang xúc tác của hạt nano ZnO cũng được thảo luận.

Từ khóa: Nano ZnO, tổng hợp xanh, quang xúc tác.

GIỚI THIỆU

Gần đây, vật liệu nano và công nghiệp nano đã phát triển mạnh mẽ trong nhiều lĩnh vực của các ngành công nghiệp thực phẩm, sức khỏe và các ngành công nghiệp khác [1], [2]. Việc sử dụng các hạt nano trong xử lý môi trường là một vấn đề nóng cho nhiều nghiên cứu. Các hạt nano oxit bán dẫn có khả năng quang xúc tác phân hủy chất màu hữu cơ trong công nghiệp dệt nhuộm ngày càng được quan tâm nghiên cứu. Trong các vật liệu nano ứng dụng quang xúc tác xử lí môi trường, nano oxit kẽm (ZnO) là một trong những vật liệu rất được ưa chuộng vì tính hiệu quả về chi phí, không độc hại, thân thiện với môi trường, diện tích bề mặt lớn [3]. Có rất nhiều phương pháp tổng hợp nano ZnO như phương pháp vật lý, phương pháp hóa học [4], [5]. Gần đây, phương pháp tổng hợp xanh được sử dụng để tổng hợp các hạt nano kẽm bởi vì phương pháp này sử dụng các hóa chất không độc hại tiêu tốn ít năng lượng và thân thiện với môi trường. Phương pháp tổng hợp xanh là phương pháp sử dụng các hợp chất thực vật có từ chiết suất của các loài cây như lá, hoa, quả, trái,… Chiết suất thực vật đóng vai trò như một tác nhân khử, ổn định và môi trường cho quá trình tổng hợp hạt nano [6]. Sơ đồ tổng hợp xanh nano ZnO từ dịch chiết thực vật thể hiện trong tài liệu [6].

Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ nung tới sự hình thành hạt nano ZnO sử dụng các dịch chiết thực vật từ hạt dành dành và khảo sát hoạt tính quang xúc tác phân hủy chất màu MB.

THỰC NGHIỆM

Hóa chất zinc nitrate ($Zn(NO_3)_2$), có độ tinh khiết AR cung cấp bởi hãng Xilong - Trung Quốc. Hạt dành dành là sản phẩm thương mại của Việt Nam (Công Ty Cổ phần Chợ Quê Việt Nam). Nước cất thu được từ hệ Aquatron A4000D sử dụng làm dung môi trong suốt quá trình tổng hợp.

Dung dịch chiết hạt dành dành tiến hành như sau: Cho từ từ 0,15 g bột dành dành vào cốc thủy tinh có chứa sẵn 50 mL nước cất hai lần. Huyền phù được khuấy từ trong 15 phút ở nhiệt độ phòng với tốc độ khuấy 700 vòng/phút ở nhiệt độ phòng. Sau đó, tiếp tục khuấy ở nhiệt độ T = 50 ^oC trong 30 phút. Sau khi kết thúc quá trình chiết dùng giấy lọc Whatman loại bỏ phần cặn, thu được dung dịch chiết xuất hạt dành dành có màu vàng nhạt.

Trong nghiên cứu này, vật liệu nano ZnO được tổng hợp bằng phương pháp tổng hợp xanh sử dụng dung dịch chiết hạt dành dành. bước tiến hành như sau: Cho từ từ 50 mL dung dịch chiết của hạt dành dành vào cốc thủy tinh có chứa 50 mL dung dịch muối kẽm nồng độ 0,5 M trong điều kiện khuấy từ liên tục trong thời gian 1 h ở nhiệt độ 70 °C để tiến hành phản ứng tạo ZnO. Sau khi phản ứng kết thúc, thu được huyền phù có chứa ZnO. Lọc, rửa và sấy mẫu ở nhiệt độ 80 °C trong 24 h. Sau đó, tiến hành nung mẫu ở nhiệt độ 350 °C, 400 °C, 500 °C, 600 °C và 700 °C trong khoảng thời gian t (phút). Sản phẩm thu được có dạng bột mịn.

Các mẫu tổng hợp có tên gọi tương ứng được tổng hợp ở Bảng 1.

Bảng 1: Ký hiệu mẫu nano ZnO

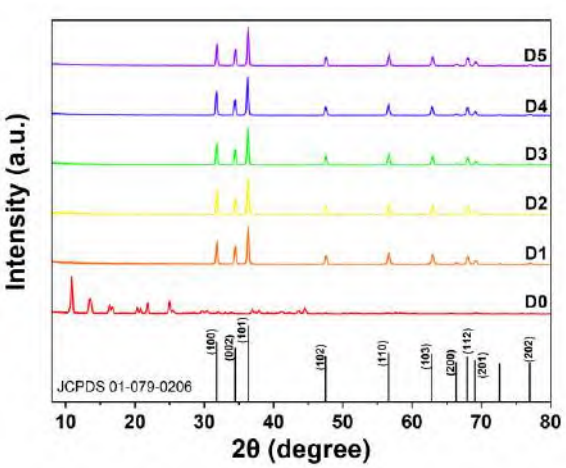
STT	Tên mẫu	Nhiệt độ nung T (^oC)
1	D0	Chưa nung
2	D1	350
3	D2	400
4	D3	500
5	D4	600
6	D5	700

Phổ UV-vis của các mẫu được ghi lại bằng máy quang phổ JASCO V-750.Tính chất tinh thể của mẫu được nghiên cứu bằng cách phân tích giản đồ nhiễu xạ tia X mẫu bột (XRD) trong khoảng góc 2θ = 10^o-80^o trên hệ X'pert Pro (PANalytical) MPD với bức xạ CuK-α1 (= 1,54056 Å) ở tốc độ quét 0,03°/2 giây. Hình thái bề mặt của vật liệu khảo sát sử dụng kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FESEM) HITACHI S4800. Đặc trưng dao động của các nhóm hữu cơ phân tích bởi phổ FTIR trên hệ FT/IR-4600typeA (JASCO) với số sóng từ 400 cm^{-1} đến 4000 cm^{-1}.

Để khảo sát hoạt tính quang xúc tác của hạt nano ZnO, chất màu được sử dụng là methylene blue (MB). Quá trình quang xúc tác được thực hiện dưới ánh sáng UV. Chi tiết tiến hành như sau: Phân tán 20 mg chất xúc tác vào 50 mL dung dịch MB nồng độ 10 ppm. Hỗn hợp được khuấy trong tối 60 phút sau đó chiếu sáng với đèn UV cho đến khi quá trình xúc tác đạt cân bằng. Mẫu được lấy định kỳ mỗi 30 phút sau khi bắt đầu chiếu sáng. Mỗi lần, 3-5 mL dung dịch được thu và ly tâm ở 4000 vòng/phút trong 5 phút nhằm tách các hạt ZnO ra khỏi dung dịch. Dung dịch trong suốt sau ly tâm được sử dụng để đo phổ hấp thụ bằng máy quang phổ UV-Vis, từ đó theo dõi quá trình phân hủy MB theo thời gian.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Hình 1 là giản đồ nhiễu xạ XRD của các mẫu ZnO tổng hợp bằng phương pháp xanh sử dụng dịch chiết từ thực vật hạt dành dành ở các nhiệt độ nung. Có thể thấy, đối với các mẫu nung trên giản đồ XRD đều thể hiện các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng tại các góc 2θ ≈ 31,8°, 34,4°, 36,3°, 47,5°, 56,6°, 62,8°, 66,3°, 67,9° và 69,1°, tương ứng với các mặt tinh thể (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112) và (201) của cấu trúc lục giác wurtzite của ZnO (JCPDS số 01-079-0206). Khi tăng nhiệt độ nung từ 350 ^oC tới 700 ^oC, cường độ các đỉnh đặc trưng có tăng nhưng không đáng kể. Ngoài ra, không nhận thấy trên giản đồ XRD sự xuất hiện của các pha lạ. Kể cả đối với mẫu nung ở nhiệt độ thấp D1 (350 ^oC). Kết quả này cho thấy, nhờ sự có mặt của các hợp chất polyphenol, flavonoid và tanin đóng vai trò chất khử và chất ổn định hình thành hạt nano ZnO.

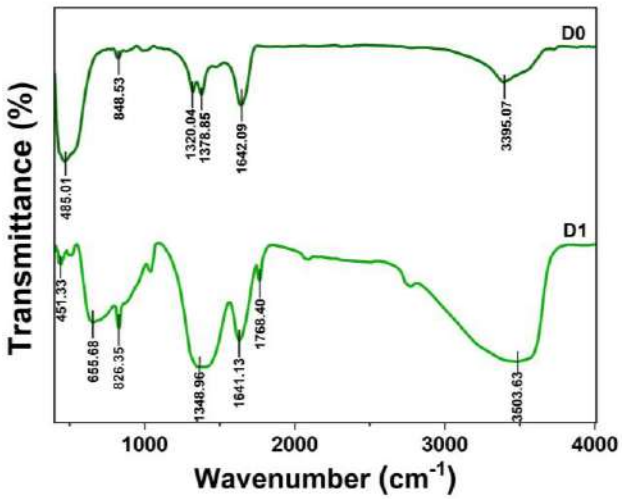


Hình 1: Giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu nano ZnO theo nhiệt độ nung

Kích thước tinh thể trung bình của nano ZnO được tính toán từ giản đồ XRD theo công thức Williamson-Hall [7]. Kết quả cho thấy, khi nhiệt độ nung tăng, kích thước tinh thể trung bình của nano ZnO đều có xu hướng tăng. Mẫu tổng hợp từ dịch chiết hạt dành dành có kích thước hạt trung bình, dao động trong khoảng 26-34 nm. Sự tăng kích thước hạt khi nhiệt độ nung tăng từ 350 ^oC tới 700 ^oC không nhiều có thể do các thành phần hữu cơ trong dịch chiết như một microreactor nên nó không chỉ ảnh hưởng đến khả năng tạo hạt mà còn

ảnh hưởng đến mức độ tăng trưởng hạt ZnO theo nhiệt độ.

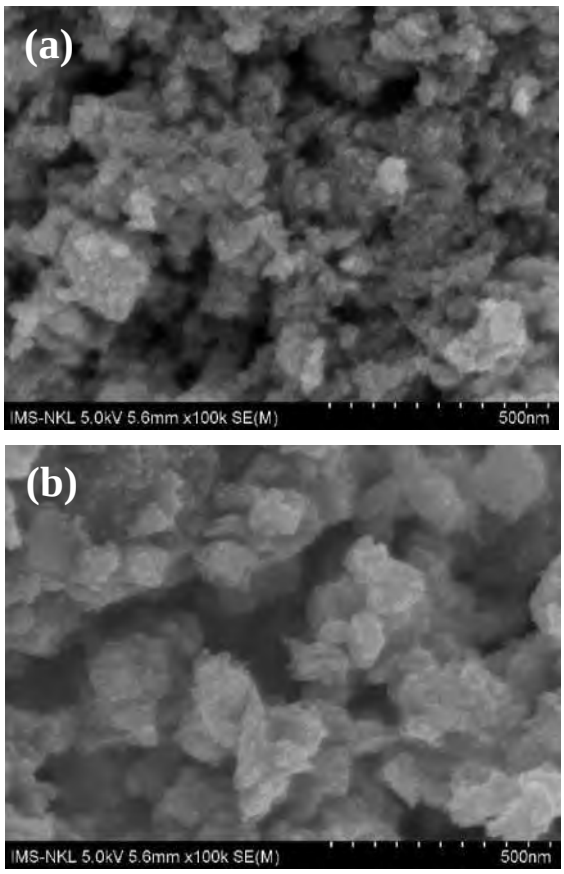
Phổ FTIR của mẫu D0 (mẫu chưa nung) và mẫu D1 (nung ở nhiệt độ 350 ^{o}C) chỉ ra trong Hình 2. Có thể thấy, sự biến mất của các đỉnh sao động tại số sóng 451,33 cm^{-1} và 655,68 cm^{-1}, cùng với sự xuất hiện đỉnh mới tại 485,01 cm^{-1}, cho thấy sự thay đổi trong cấu trúc từ dạng phức sang tinh thể ZnO [8], [9]. Việc phân tách đỉnh tại 1348,96 cm^{-1} thành 1320,04 cm^{-1} và 1378,85 cm^{-1} chỉ ra sự thay đổi cấu trúc hoặc tương tác giữa các nhóm chức hữu cơ trong mẫu. Đỉnh tại 1641,13 cm^{-1} không thay đổi, cho thấy các nhóm chức hữu cơ liên quan vẫn còn nguyên vẹn. Sự biến mất của đỉnh 1768,40 cm^{-1} có thể do sự phân hủy hoặc biến đổi của các nhóm chức hữu cơ không ổn định. Đỉnh tại 3503,63 cm^{-1} dịch chuyển xuống 3395,07 cm^{-1}, phản ánh sự thay đổi trong môi trường hóa học của nhóm hydroxyl, như sự thay đổi trong độ ẩm hoặc tương tác với các phân tử khác.



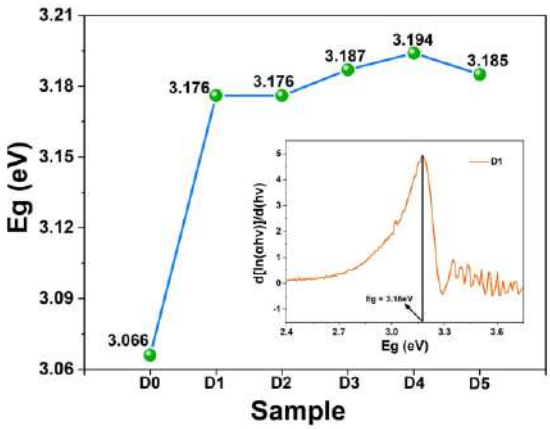
Hình 2: Phổ FTIR nano ZnO
a) D0 (chưa nung); b)D1 (350 ^{o}C)

Như vậy, phổ FTIR không chỉ xác nhận sự hiện diện của ZnO mà còn cho thấy các dấu hiệu của các hợp chất hữu cơ từ hạt dành dành. Các dải hấp thụ trong vùng dưới 1000 cm^{-1} khẳng định sự tồn tại của ZnO, trong khi các dải ở vùng cao hơn đại diện cho các nhóm chức hữu cơ trong mẫu.

Ảnh FESEM của các mẫu D0 (chưa nung) và D1 (350 ^{o}C) thể hiện trên Hình 3. Có thể nhận thấy, co cụm thành đám hạt có kích thước nhỏ hơn 100 nm và kích thước hạt hầu như thay đổi không đáng kể giữa hai mẫu D0 và D1.



Hình 3: Ảnh FESEM của nano ZnO
a) D0 (chưa nung); b)D1 (350^{o}C)

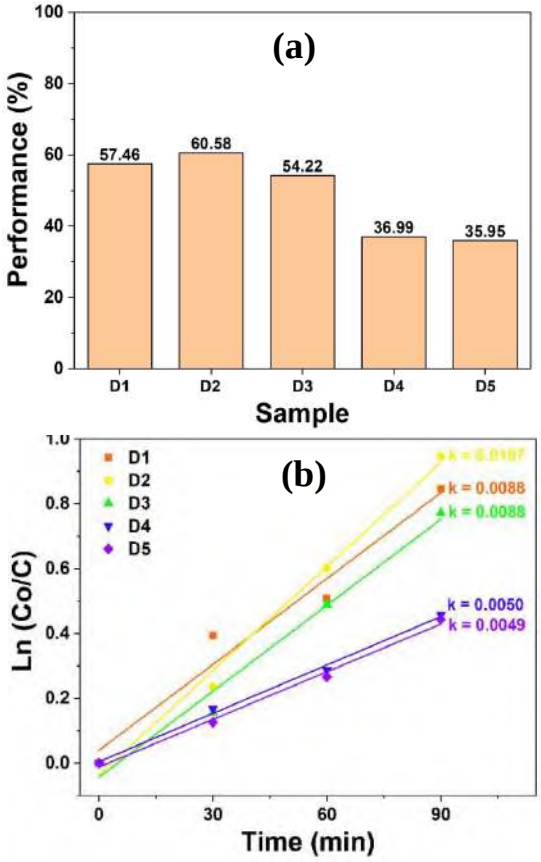


Hình 4: Đồ thị năng lượng vùng cấm quang theo các mẫu. Phần hình bên trong đồ thị là đồ thị tính năng lượng vùng cấm quang theo phương pháp đạo hàm từ phổ hấp thụ của mẫu D1

Độ rộng vùng cấm quang có thể xác định bằng phương pháp đạo hàm. Theo phương trình Tauc hoặc Kubelka-Munk. Phương pháp đạo hàm được thực hiện dựa trên phương trình Tauc biểu diễn dưới dạng vi phân như sau:

$$F = \frac{n}{\text{hv} - \text{Eg}} = \frac{d(\ln(\alpha hv))}{d(hv)}$$

Từ phương trình trên ta vẽ đồ thị của đạo hàm d(ln(αhν))/d(hν) theo hν. Từ đồ thị này, ta có thể xác định được đỉnh tương ứng với độ rộng vùng cấm quang của vật liệu. Hình 4 là đồ thị sự phụ thuộc của năng lượng vùng cấm quang vào nhiệt độ nung và hình bên trong là đồ thị phụ thuộc của hàm d(ln(αhν))/d(hν) theo hν của mẫu D1. Dễ nhận thấy năng lượng vùng cấm quang của các mẫu thay đổi không đáng kể theo nhiệt độ nung, giá trị năng lượng vùng cấm quang là 3,176; 3,176; 3,187; 3,194 và 3,185 tương ứng với nhiệt độ nung là 350 °C, 400 °C, 500 °C, 600 °C và 700 °C.



Hình 5: (a) Đồ thị hiệu suất phân hủy MB của các mẫu và (b) Đồ thị động học Langmuir - Hinshelwood bậc nhất của sự phân hủy MB

Hình 5a là đồ thị hiệu suất phân hủy MB của các mẫu nano ZnO. Dễ nhận thấy, hiệu suất phân hủy MB tăng từ mẫu D1 tới D2 sau đó giảm. Kết quả này có thể quy cho khi Tnung < 500 ^{o}C các thành phần hữu cơ có trong mẫu có thể tăng cường khả năng quang xúc tác của mẫu, ngược lại, khi Tnung ≥ 500 ^{o}C các thành phần hữu cơ trong mẫu bị phân hủy hầu như hoàn toàn và các hạt nano ZnO có xu hướng co cụm lại nên diện tích riêng bề mặt giảm dẫn đến hiệu suất phân hủy MB giảm. Mẫu D2 (400 ^{o}C) có hiệu suất cao nhất đạt khoảng 60,58 % và mẫu D5 (700 ^{o}C) có hiệu suất phân hủy MB thấp nhất bằng 35,95 %.

Phương trình động học của phản ứng xúc tác có thể được mô tả bằng mô hình Langmuire - Hinshelwood. Giá trị hệ số tốc độ phản ứng k_{app} xác định từ độ dốc của đồ thị phụ thuộc của $-\ln(C_t/C_o)$ theo thời gian t. Hệ số R^2 của kết quả fit tuyến tính của các mẫu đều lớn hơn 0,9 nên kết quả thu được có độ tin cậy cao. Dễ nhận thấy, mẫu D2 có k_{app} lớn nhất và đạt giá trị 0,0107 phút^{-1}.

KẾT LUẬN

Nano ZnO đã được tổng hợp trực tiếp từ dịch chiết hạt dành dành và $Zn(NO_3)_2$ mà không cần dung chất điều chỉnh pH. Nhiệt độ nung ảnh hưởng không đáng kể đến cấu trúc tinh thể nhưng ảnh hưởng nhiều đến khả năng quang xúc tác phân hủy MB. Mẫu D2 (400 ^{o}C) có k_{app} lớn nhất và đạt giá trị 0,0107 phút^{-1}. Các kết quả này hứa hẹn cho các nghiên cứu sâu hơn mang tính ứng dụng cao nhằm tận dụng các tính chất độc đáo của vật liệu ZnO.

Tài liệu tham khảo

1. S. Ananthakumar et al., Synth. Met., 246, 9, 64-95 (2018).
2. A. Truppi et al., Catalyst, 7, 1-33 (2017).
3. K. Qi et al., J. Alloys Compd., 727, 792-820 (2017).
4. J. Yu, et al., Chem. Eng. J., 334, 3, 225-236 (2018).
5. S. Wei et al., Mater. Res. Bull., 163, 3, 112218 (2023).
6. L.T.L. Anh et al., Procceding SPMS 2023, 631-634 (2023).
7. L.T.L. Anh et al., Adv. Mater. Sci. Eng., 2021, 17-20 (2021).
8. L.S.R. Yadav et al., J. Sci. Adv. Mater. Devices, 1-29 (2019).
9. J. Suresh et al., Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol., 9, 1 (2018).

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VẬT LIỆU NANO TỔ HỢP ZIF-8/Ag ỨNG DỤNG TRONG CẢM BIẾN SERS NHẰM PHÁT HIỆN HÀM LƯỢNG VẾT THUỐC BVTV THIRAM

Ngô Thị Loan[1,2,*], Đặng Thị Hạnh Trang[1,2], Mai Quân Đoàn[1], Phạm Anh Tuấn[3], Lê Anh Tuấn[1]

[1]Viện nghiên cứu Nano, Trường Kỹ thuật Phenikaa, Đại học Phenikaa, Đường Nguyễn Trác, Dương Nội, Hà Nội
[2]Khoa Khoa học và Kỹ thuật Vật liệu, Trường Kỹ thuật Phenikaa, Đại học Phenikaa, Đường Nguyễn Trác, Dương Nội, Hà Nội
[3]Khoa Công nghệ Sinh học, Hoá học và Kỹ thuật Môi trường, Trường Kỹ thuật Phenikaa, Đại học Phenikaa, Đường Nguyễn Trác, Dương Nội, Hà Nội

*Email: loan.ngothi@phenikaa-uni.edu.vn

Tóm tắt:

Sự tồn dư của thuốc trừ sâu như Thiram trong thực phẩm đang là mối quan ngại lớn về an toàn sức khỏe cộng đồng, đặc biệt do tính độc hại tiềm tàng khi tích lũy lâu dài. Các phương pháp phát hiện hiện nay như sắc ký khí, HPLC hay các kỹ thuật điện hóa tuy có độ chính xác cao nhưng thường đòi hỏi thiết bị phức tạp, chi phí cao và thời gian phân tích kéo dài. Gần đây, công nghệ tăng cường tán xạ Raman bề mặt (SERS) đã nổi lên như một công cụ tiềm năng nhờ khả năng cung cấp tín hiệu định danh với độ nhạy cao và thời gian phân tích ngắn. Trong nghiên cứu này, chúng tôi phát triển nền tảng cảm biến SERS dựa trên vật liệu tổ hợp ZIF- 8/Ag khả năng phát hiện thuốc bảo vệ thực vật điểm hình là Thiram ở giới hạn phát hiện thấp dưới ngưỡng hàm lượng cho phép của Thiram trong thực phẩm (10^{-8} M), đáp ứng được yêu cầu phân tích. Cụ thể, nhờ đặc tính hấp phụ của vật liệu khung cơ kim ZIF-8 kết hợp với tính chất cộng hưởng plasmon mạnh của Ag, vật liệu nano tổ hợp ZIF-8/Ag thể hiện khả năng phát hiện Thiram lên tới 10^{-9} M trong khi vật liệu Ag trần chỉ đạt 10^{-7} M. Nền tảng cảm biến SERS dựa trên vật liệu nano tổ hợp ZIF-8/Ag thể hiện tiềm năng ứng dụng cao trong phân tích và giám sát tồn dư thuốc BVTV trong thực phẩm.

Từ khóa: Thiram, SERS, Ag, ZIF-8/Ag.

GIỚI THIỆU

Trong bối cảnh yêu cầu ngày càng cao về các phương pháp phân tích nhanh, độ nhạy cao và tin cậy để giám sát an toàn thực phẩm và môi trường, vật liệu nano tiên tiến đang thu hút nhiều sự quan tâm nhờ khả năng kết hợp đồng thời các đặc tính hóa - lý ưu việt; trong số đó, các vật liệu khung cơ kim (MOFs) như ZIF-8 nổi bật với diện tích bề mặt riêng lớn, cấu trúc xốp đồng đều, độ bền hóa học cao và khả năng điều chỉnh cấu trúc linh hoạt, mở ra nhiều hướng ứng dụng trong hấp phụ chọn lọc và phát hiện các hợp chất ở nồng độ vết [1], [2]. ZIF-8 hứa hẹn cho các ứng dụng trong giám sát môi trường và cảm biến quang học như SERS [2]-[4]. Tuy nhiên, khi sử dụng riêng lẻ, ZIF-8 có tín hiệu SERS yếu do không sở hữu tính plasmon bề mặt mạnh. Giải pháp chúng tôi sử dụng ở đây là kết hợp ZIF-8 với hạt nano kim loại bạc (Ag) để tận dụng đồng thời hiệu ứng cộng hưởng plasmon cục bộ (LSPR) từ Ag và khả năng hấp phụ cao từ ZIF-8 [1], [5]. Ngoài khả năng bắt giữ phân tử nhờ cấu trúc xốp, ZIF-8 còn giúp phân bố đồng đều các hạt Ag và tạo nhiều vị trí "hot spots", từ đó khuếch đại mạnh tín hiệu Raman [5], [6]. Do đó, vật liệu tổ hợp ZIF-8/Ag phù hợp cho ứng dụng phát hiện với độ nhạy cao đối với các phân tử mục tiêu so với đế SERS tạo thành từ vật liệu Ag trần.

Hiện nay, việc sử dụng thuốc bảo vệ thực vật (BVTV) trong nông nghiệp, đặc biệt là các hợp chất chứa lưu huỳnh như Thiram, đang ngày càng gia tăng, dẫn tới mối lo ngại lớn về tồn dư hóa chất trên nông sản và nguy cơ tích lũy trong môi trường cũng như cơ thể con người, đòi hỏi những phương pháp phát hiện nhanh, nhạy và tại chỗ để kiểm soát an toàn thực phẩm [7]-[9]. Thiram (tetramethylthiuram disulfide) thường được sử dụng để bảo quản trái cây và rau quả sau thu hoạch [7]. Dư lượng Thiram vượt quá giới hạn cho phép (MRL - Maximum Residue Limit) khoảng 7 ng/cm² trên bề mặt trái cây tươi, theo quy định của Tổ chức Nông lương Liên hợp quốc (FAO - Food and Agriculture Organization) và Tổ chức Y tế Thế giới (WHO - World Health Organization) có thể gây ngộ độc và ảnh hưởng lâu dài đến sức khỏe [7].

Trong nghiên cứu này, chúng tôi trình bày hiệu quả cảm biến của đế SERS dựa trên vật liệu ZIF-8/Ag trong phát hiện thuốc BVTV Thiram trong sự so sánh với đế SERS Ag trần. Sự có mặt của vật liệu

ZIF-8 với đặc trưng hấp phụ cao giúp tăng cường đáng kể hiệu quả cảm biến phát hiện Thiram khi cấu trúc ZIF-8/Ag đạt giới hạn phát hiện Thiram lên tới 10^{-9} M trong khi vật liệu Ag trần chỉ đạt 10^{-7} M.

THỰC NGHIỆM

Hóa chất: Các hoá chất được sử dụng để tổng hợp vật liệu Ag và ZIF-8/Ag gồm: Polyvinyl Pyrrolidone K-30 (PVP K-30, Oxford Lab Fine Chem LLP, Ấn Độ), Sodium Borohydride (NaBH4, Aladdin, Trung Quốc, AR, ≥ 98 %), Methanol (CH_3OH, Tianjin Damao Chemical Reagent Factory, Trung Quốc, AR, ≥ 99,8 %), và Silver Nitrate ($AgNO_3$, Changzhou Chemical Reagent Co., Ltd, Trung Quốc, AR, ≥ 99,9 %), Zinc Nitrate Hexahydrate ($Zn(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$, Sigma-Aldrich, Hoa Kỳ, ≥ 98 %), Cetyltrimethylammonium Bromide (CTAB, Merck, Đức, ≥ 99 %), Ethanol (C_2H_6O, Xilong Scientific, Trung Quốc, ≥ 99,7 %) và 2-Methylimidazole ($CH_3C_3H_2N_2H$, Aladdin, Trung Quốc, ≥ 99 %).

Chế tạo nano Ag:

50 mg $AgNO_3$ được cho vào 45 mL dung dịch Methanol, khuấy từ trong 10 phút. Sau đó, thêm 50 mg PVP vào dung dịch trước đó và khuấy thêm 10 phút ở nhiệt độ phòng. Chuyển hỗn hợp trên vào bể rung siêu âm. Tiến hành rung siêu âm và thêm từ từ dung dịch $NaBH_4$ được pha bằng cách cho 30 mg vào 5 mL dung dịch methanol, để hỗn hợp ổn định ở nhiệt độ phòng. Sản phẩm thu được dung dịch có chứa nano Ag trong dung môi methanol.

Chế tạo vật liệu tổ hợp ZIF-8/Ag:

Thêm 5,42 g 2-metylimidazole vào 50 mL dung môi methanol khuấy ở tốc độ cao, sau đó thêm từ từ 7 mL dung dịch CTAB 0,01 M và khuấy đều trong vòng 5 phút. Tiếp theo, nhỏ nhanh 50 mL dung dịch có chứa 0,356 g $Zn(NO_3)_2.6H_2O$ được pha trong dung môi methanol, khuấy trong 5 phút. Sau đó, thêm 50 mL dung dịch Ag trong dung môi methanol đã chuẩn bị ở trên và tiến hành khuấy đều. Mẫu được để ổn định ở nhiệt độ phòng, sau đó lọc rửa ly tâm 3 bằng ethanol và sấy khô ở 60 ^oC.

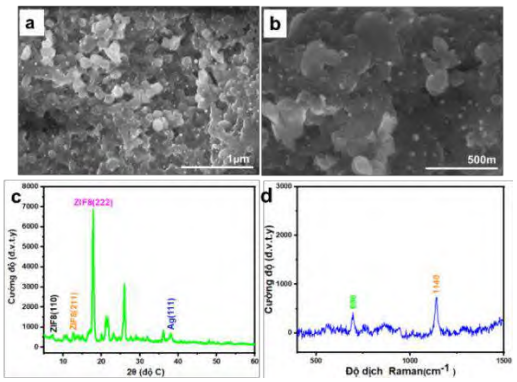
Chuẩn bị đế SERS và đo phổ: Đế nhôm (1 × 1 × 0,1 cm) được làm sạch bằng ethanol, sấy khô và khoanh vùng diện tích làm việc (Ø 0,2 cm). Dung dịch Ag và ZIF-8/Ag (1 mg/mL) được nhỏ giọt lên bề mặt đế và để khô tự nhiên. Dung dịch Thiram (10^{-9}-10^{-3} M) được nhỏ lên đế SERS đã chuẩn bị, làm khô và đo phổ bằng thiết bị MacroRaman™ (Horiba) với laser 785 nm.

Phương pháp phân tích tính chất vật liệu: Các phương pháp sử dụng bao gồm kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FE-SEM) trên thiết bị Hitachi S-4800 hoạt động ở điện áp gia tốc 5 kV, phổ nhiễu xạ tia X (XRD) sử dụng thiết bị Bruker D5005 với Cu Kα, λ = 1,5406 Å và quang phổ tán xạ Raman trên thiết bị Horiba Macro-RAM^{TM} với bước sóng laser là 785 nm.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Đặc trưng của vật liệu ZIF-8/Ag:

Đặc trưng của vật liệu tổ hợp được đánh giá thông qua ảnh hiển vi điện tử quét (SEM), phổ nhiễu xạ tia X (XRD) và phổ tán xạ Raman được trình bày chi tiết trong Hình 1.



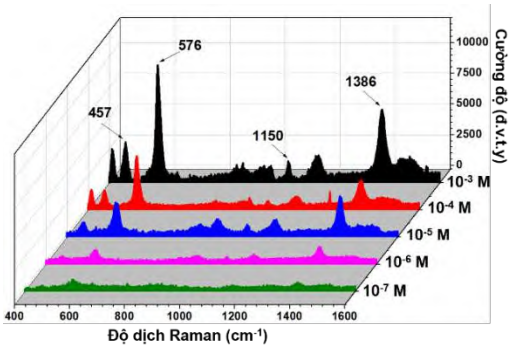
Hình 1: Hình ảnh SEM (a,b), phổ XRD (c) và phổ Raman của vật liệu tổ hợp ZIF-8/Ag (d)

Trong Hình 1(a), ảnh SEM được thực hiện chụp tại thang đo 1 μm của bề mặt vật liệu ZIF-8/Ag có thể dễ dàng quan sát được cấu trúc ZIF-8 với hình dạng đa diện được phân bố khá đồng đều. Hình 1(b) với ảnh SEM được chụp tại thang đo 500 nm có thể thấy được các hạt Ag sáng hơn với kích cỡ trung bình khoảng 20 nm, các hạt Ag không có hiện tượng kết tụ mà phân bố đều trên bề mặt ZIF-8.

Hình 1(c) trình bày phổ XRD, xác nhận các đỉnh nhiễu xạ của ZIF-8 ở các vị trí 2θ là 7,3^o, 12,7^o, 18^o, tương ứng với các mặt phẳng tinh thể (011) (112) (222) [10]-[12]. Ngoài ra, đỉnh nhiễu xạ tại các giá trị 2θ là 38,2^o đặc trưng của các mặt phẳng tinh thể Ag (111) xác nhận sự hình thành và sự hiện diện của các hạt nano Ag trên bề mặt ZIF-8 (theo thẻ JCPDS số 04-0783) [13].

Hình 1(d) biểu thị phổ Raman của ZIF-8/Ag, trong đó có 2 đỉnh đặc trưng tại 696 cm^{-1} và 1140 cm^{-1} xác định sự hiện diện của ZIF-8 [14]. Các kết quả của các phép phân tích trên cho thấy sự hình thành thành công của vật liệu tổ hợp ZIF-8/Ag.

Hiệu quả cảm biến SERS phát hiện Thiram sử dụng vật liệu Ag



Hình 2: Phổ SERS của Thiram trên đế Ag ở dải nồng độ 10^{-7} 10^{-3} M

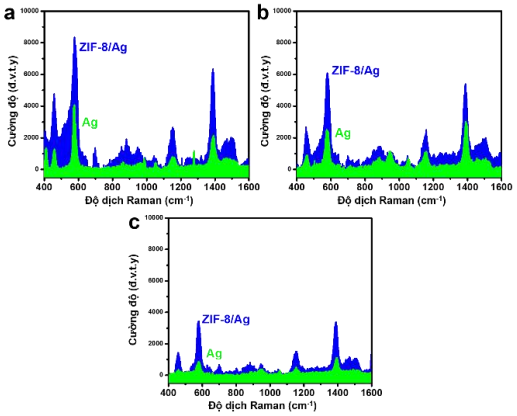
Hình 2 mô tả kết quả cảm biến SERS phát hiện Thiram trên đế Ag trần. Có thể thấy, ở nồng độ Thiram cao là 10^{-3} M, xuất hiện các đỉnh tán xạ rõ nét với cường độ cao tại các vị trí 457 cm^{-1}, 576 cm^{-1}, 1150 cm^{-1} và 1386 cm^{-1}. Các đỉnh này đặc trưng cho các dao động trong phân tử Thiram (trình bày chi tiết trong Bảng 1) [15]. Cường độ của các đỉnh đặc trưng này giảm dần theo chiều giảm của nồng độ Thiram và vẫn xuất hiện rõ nét ở nồng độ 10^{-6} M. Tuy nhiên, tại nồng độ 10^{-7} M, các đỉnh đặc trưng này có sự giảm đáng kể về cường độ và khó phân biệt một cách rõ ràng với nhiều nền. Do đó, hiệu quả cảm biến phát hiện Thiram trên đế nền Ag trần chỉ đạt khoảng 10^{-7} M và chưa đáp ứng được tiêu chuẩn phân tích về hàm lượng tối đa cho phép của Thiram trong thực phẩm là 10^{-8} M. Việc nâng cao hiệu quả cảm biến SERS đối với phân tử Thiram trên đế Ag trần là cần thiết để có thể đáp ứng được độ nhạy cần thiết (nhỏ hơn 10^{-8} M).

Bảng 1: Các đỉnh đặc trưng Raman của phân tử Thiram [15]

Độ dịch Raman (cm^{-1})	Kiểu dao động
457	Dao động kéo giãn C=S
576	Dao động kéo giãn S-S
1150	Dao động kéo giãn C-N
1386	Dao động uốn đối xứng (CH_3), kéo giãn C-N

Hiệu quả cảm biến SERS phát hiện Thiram sử dụng vật liệu tổ hợp ZIF-8/Ag

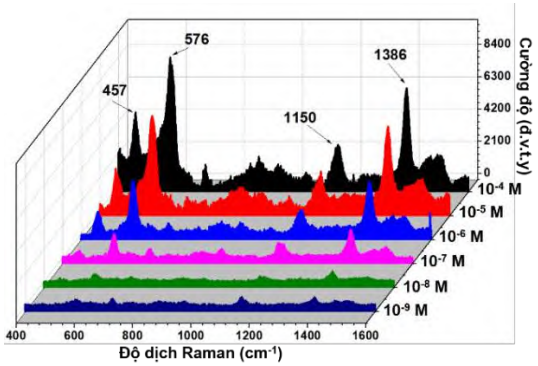
Hiệu quả cảm biến của đế SERS dựa trên vật liệu ZIF-8/Ag ban đầu được đánh giá thông qua thí nghiệm so sánh cường độ tín hiệu của Thiram ở các điểm nồng độ là 10^{-4} M, 10^{-5} M và 10^{-6} M với đế SERS dựa trên vật liệu Ag trần. Kết quả được thể hiện trên Hình 3. Có thể thấy rõ, cường độ tín hiệu của Thiram thu được trên các đế SERS dựa trên vật liệu ZIF-8/Ag cao hơn đáng kể so với đế Ag trần ở cả ba nồng độ thử nghiệm, trong khi đó các đỉnh đặc trưng này vẫn giữ nguyên vị trí. Điều này cho thấy vật liệu ZIF-8/Ag có khả năng tăng cường tín hiệu Raman cao hơn so với vật liệu Ag trần đối với Thiram. Điều này có thể được giải thích do sự tăng cường hấp phụ Thiram dưới sự có mặt của ZIF-8 giúp đưa các phân tử này gần hơn với các hạt nano Ag có tính chất LSPR, từ đó làm tăng cường tổng thể tín hiệu SERS thu được.



Hình 3: So sánh hiệu quả cảm biến phát hiện Thiram trên đế SERS ZIF-8/Ag với Ag trần ở nồng độ 10^{-4} (a), 10^{-5} (b) và 10^{-6} M (c)

Hình 4 thể hiện phổ SERS của Thiram ở dải nồng độ 10^{-9}-10^{-4} M thu được trên đế ZIF-8/Ag. Có thể thấy, các đỉnh đặc trưng cho phân tử Thiram xuất hiện rõ nét với cường độ cao. Đáng chú ý, tại nồng độ 10^{-7} M nơi đế SERS dựa trên Ag trần không thể hiện khả năng phát hiện được Thiram thì trên đế ZIF-8/Ag lại xuất hiện rõ nét các đỉnh đặc trưng với cường độ cao. Điều này được duy trì ở nồng độ 10^{-8} M và các đỉnh này chỉ dần yếu đi và khó phân biệt ở nồng độ 10^{-9} M. Kết quả này cho thấy sự tăng cường về hiệu quả cảm biến đáng kể của cấu trúc ZIF-8/Ag so với Ag trần. Một cách định lượng, mối quan hệ tuyến tính giữa nồng độ và cường độ Thiram thu được đã được tính toán và cho thấy dải tuyến tính thu được nằm trong khoảng 10^{-9}-10^{-6} M với giá trị R^2 đạt 0,95. Từ đó, giá trị giới hạn phát

hiện (LOD) được tính toán và cho giá trị là 1,02 × 10^{-9} M. Với hiệu quả cảm biến như vậy, đế SERS dựa trên vật liệu ZIF-8/Ag có thể đáp ứng được yêu cầu phân tích hàm lượng tối đa cho phép của Thiram trong thực phẩm và cho thấy tiềm năng cao trong các ứng dụng giám sát an toàn thực phẩm.



Hình 4: Phổ SERS của Thiram trên đế ZIF-8/Ag ở dải nồng độ 10^{-9}-10^{-4} M

KẾT LUẬN

Kết quả nghiên cứu cho thấy nền tảng cảm biến SERS dựa trên vật liệu nano tổ hợp ZIF-8/Ag có khả năng phát hiện thuốc BVTV Thiram với độ nhạy cao và đáp ứng được tiêu chuẩn phân tích về hàm lượng tối đa cho phép trong thực phẩm. Nhờ sự có mặt của vật liệu ZIF-8 với đặc tính hấp phụ cao, cấu trúc tổ hợp ZIF-8/Ag thể hiện khả năng phát hiện Thiram vượt trội so với vật liệu Ag trần. Kết quả này cho thấy cảm biến SERS dựa trên vật liệu ZIF-8/Ag có tiềm năng cao trong phân tích định lượng, độ nhạy cao đối với tồn dư thuốc BVTV Thiram trong an toàn thực phẩm.

Lời cảm ơn: Công trình này được thực hiện dưới sự tài trợ bởi đề tài mã số NCUD.02-2024.21 được cấp bởi Quỹ Phát triển khoa học và công nghệ Quốc gia (NAFOSTED).

Tài liệu tham khảo

1. F. Xu et al., Chemosphere, 288, 132635 (2022).
2. K.S. Park et al., Proc. Natl. Acad. Sci., 103, 27, 10186-10191 (2006).
3. D. Behera et al., Dalt. Trans., 54, 7, 2681-2708 (2025).
4. S. Ma et al., Science of the Total Environment, 789, 147845 (2021).
5. P. Wang et al., Molecules, 26, 1, 209 (2021).
6. N.P. Perez và L. Guerrini, Talanta, 266, 124941 (2024).
7. K. Liu et al., Chemosphere, 295, 133928 (2022).
8. S.B. Ekroth et al., J. Agric. Food Chem., 46, 12, 5302-5304 (1998).
9. L. Kong et al., Laser Phys., 30, 6, 65602 (2020).
10. M. Bergaoui et al., J. Nat. Gas Sci. Eng., 96, 104289 (2021).
11. N.A.H.M. Nordin et al., J. Teknol. Sciences Eng., 79, 1-2 (2017).
12. K. Ma et al., J. Memb. Sci., 632, 119352 (2021).
13. M.H. Ali et al., ACS omega, 8, 31, 28133-28142 (2023).
14. S. Tanaka et al., J. Phys. Chem. C, 119, 51, 28430-28439 (2015).
15. C.D. Tran et al., Commun. Phys., 32, 2, 201 (2022).

NGHIÊN CỨU CẢI THIỆN BỀ MẶT VÀ NHUỘM MÀU KIM LOẠI TITAN ỨNG DỤNG CHO CHI TIẾT CẤY GHÉP XƯƠNG

Nguyễn Đức Hưng[1,2], Phạm Hồng Trang[1,2], Hoàng Văn Vương[1,2], Phạm Hùng Vượng[1,2,*]

[1]Trường Vật liệu, Đại học Bách khoa Hà Nội, Số 1 Đại Cồ Việt, Bạch Mai, Hà Nội
[2]Phòng thí nghiệm Vật liệu Y sinh, Đại học Bách khoa Hà Nội, Số 1 Đại Cồ Việt, Bạch Mai, Hà Nội

*Email: vuong.phamhung@hust.edu.vn

Tóm tắt:

Nghiên cứu tập trung cải thiện bề mặt và nhuộm màu Titan (Ti) bằng phương pháp điện hóa kết hợp xử lý bề mặt tạo độ nhám nhằm ứng dụng trong y sinh. Mục tiêu là khắc phục nhược điểm màu xám đơn điệu của vật liệu gốc, phân biệt nhanh những vật liệu cấy ghép có hình dạng giống nhau, tính thẩm mỹ và các đặc tính của vật liệu định hướng ứng dụng y sinh. Cụ thể, bề mặt Titan được xử lý thông qua mài cơ học và ăn mòn hóa học để tạo ra các mức độ nhám khác nhau. Sau đó, mẫu được nhuộm màu bằng phương pháp điện hóa. Hình ảnh trực quan và kiểm tra đặc tính bề mặt bằng hiển vi kỹ thuật số VHX cho thấy mầu sắc và độ nhám của mẫu phụ thuộc vào nguồn điện chế tạo. Kết quả cho thấy quy trình đã xử lý tối ưu bề mặt vật liệu cho phép kiểm soát độ nhám đồng đều và tạo lớp oxit có màu sắc ổn định, độ phủ cao. Đồng thời, bề mặt sau xử lý cho thấy cải thiện khả năng chống ăn mòn và tính tương thích sinh học khi sử dụng tế bào thận chuột (BHK). Nghiên cứu mở ra hướng phát triển vật liệu titan có tính thẩm mỹ và chức năng phù hợp cho các ứng dụng y sinh.

Từ khóa: Titanium, điện hóa, nhuộm màu, tương thích sinh học, vật liệu cấy ghép.

GIỚI THIỆU

Titan và hợp kim của nó đang được ứng dụng rộng rãi trong lĩnh vực cấy ghép y sinh nhờ khả năng tương thích sinh học vượt trội, trọng lượng nhẹ, bền cơ học và chống ăn mòn tốt [1-4]. Một trong những đặc điểm của titan là khả năng tự hình thành lớp màng oxit TiO_2 mỏng và bền trên bề mặt, giúp tăng độ ổn định hóa học và hạn chế phản ứng sinh học bất lợi [5, 6]. Tuy nhiên, một nhược điểm cố hữu là titan thường có màu xám đơn điệu, gây khó khăn trong việc phân biệt thiết bị trong phẫu thuật và thiếu tính thẩm mỹ khi sử dụng lâu dài [4-6]. Trong bối cảnh đó, phương pháp điện hóa tạo lớp oxit màu trên bề mặt titan đã thu hút sự chú ý nhờ khả năng điều chỉnh màu sắc mà không cần sử dụng phẩm nhuộm độc hại [4]. Quá trình điện hóa trong môi trường axit hữu cơ, đặc biệt là axit citric ($C_6H_8O_7$), tạo ra lớp TiO_2 có độ dày điều khiển được thông qua điện áp, từ đó tạo hiệu ứng giao thoa ánh sáng và màu sắc khác nhau [6]. Nhiều nghiên cứu gần đây đã chứng minh rằng lớp oxit không chỉ mang lại màu sắc thẩm mỹ mà còn góp phần cải thiện tính ưa nước, chống ăn mòn và tăng khả năng tích hợp với mô sinh học. Tuy nhiên, vẫn còn thiếu các nghiên cứu về ảnh hưởng của các giai đoạn xử lý bề mặt kết hợp với điện áp điện hóa tới các đặc tính lý - hóa - sinh học của vật liệu. Bài báo này trình bày nghiên cứu quy trình cải thiện bề mặt titan loại 2 thông qua kết hợp mài cơ học, ăn mòn hóa học và điện hóa, với mục tiêu kiểm soát màu sắc bề mặt, tăng tính tương thích sinh học và ứng dụng trong chi tiết cấy ghép (thay thế xương, vít xương, nẹp, chân răng nhân tạo).

THỰC NGHIỆM

Titan tinh khiết loại 2 (CP-Ti Gr2) theo ASTM F67, thành phần hóa học tối đa của Ti Gr2 gồm: O (0,25 %), C (0,08 %), N (0,03 %), H (0,015 %), Fe (0,30 %), còn lại là Titan được sử dụng để thí nghiệm. Trước khi tiến hành điện hóa, tất cả mẫu được mài cơ học bằng giấy nhám từ P80 đến P2000 để tạo bề mặt nhẵn và loại bỏ lớp oxit ban đầu. Sau khi mài, mẫu được rửa sạch bằng acetone và nước cất, kết hợp làm sạch siêu âm trong 10 phút sau mỗi bước. Sau đó là giai đoạn xử lý hóa học gồm 3 bước.

- Bước 1: Mẫu được ngâm trong dung dịch H_2O_2 (30 %) và HCl (37 %) theo tỉ lệ 1:1, có gia nhiệt nhẹ. Mục đích là làm sạch, tạo độ nhám và hoạt hóa bề mặt titan.

- Bước 2: Mẫu được xử lý bằng hỗn hợp HNO_3 (68 %), HF (40 %) và nước cất với tỉ lệ 8:12: 100 mL, thời gian ngâm từ 1-4 phút.

- Bước ba, mẫu được ngâm trong dung dịch axit axetic (CH_3COOH 99,5 %) trong 4 phút để trung hòa axit còn dư và ổn định bề mặt. Cuối mỗi bước, các mẫu được rửa sạch và sấy khô ở 60 ^oC, chuẩn bị cho xử lý điện hóa.

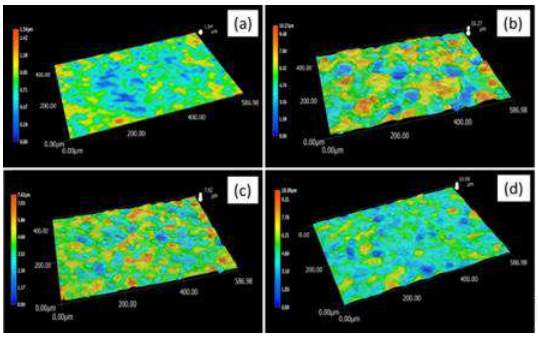
Nhuộm màu vật liệu được thực hiện bằng phương pháp điện hóa trong dung dịch axit citric loãng ($C_6H_8O_7$) - một axit hữu cơ yếu, thân thiện và an toàn sinh học, phù hợp với ứng dụng y sinh sử dụng dòng điện 1 chiều với điện áp thay đổi (0-150 V).

Mẫu được phân tích đặc trưng bằng nhiều phương pháp: kính hiển vi kỹ thuật số VHX đánh giá độ nhám bề mặt ở chế độ ảnh 3D; đo góc thấm ướt để xác định đặc tính ưa nước của bề mặt - yếu tố ảnh hưởng đến khả năng tích hợp sinh học. Đặc tính chống ăn mòn được khảo sát bằng đường cong Tafel trong dung dịch mô phỏng dịch cơ thể (SBF), cho phép xác định thế và dòng ăn mòn, khảo sát bằng thiết bị AutoLab PGSTATS302N. Cuối cùng, mẫu được kiểm tra tương thích sinh học bằng nuôi cấy tế bào thận chuột (BHK) trong 48 giờ và 72 giờ để đánh giá khả năng phát triển tế bào trên bề mặt xử lý Cụ thể, các mẫu vật liệu sau khi tiệt trùng sẽ được cho vào các giếng nuôi cấy. Một lượng tế bào vừa đủ cho vào các giếng mẫu, tế bào được nuôi trong môi trường Delbecco's Modified Eagle Medium (DMEM) được duy trì ở 37 ℃ và 5 % khí CO_2. Mẫu sẽ được quan sát trên kính hiển vi laser hội tụ đồng tiêu (CLMS, FV3000RS, Olumpus).

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Độ nhám của vật liệu:

Độ nhám bề mặt vật liệu sau từng bước xử lý, bề mặt mẫu được tiến hành chụp độ nhám bằng ảnh VHX như Hình 1.



Hình 1: Độ nhám bề mặt mẫu Ti qua các bước xử lý, mài cơ học (a), ăn mòn bước 1 (b), ăn mòn bước 2(c) và ăn mòn bước 3 (d)

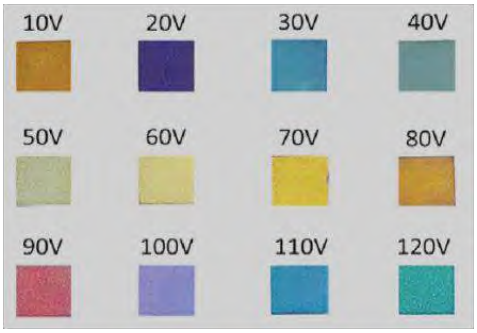
Qua quan sát có thể thấy rõ các khe ăn mòn được thu nhỏ đồng đều với kích thước micromet. Độ nhám giữa các đỉnh cao nhất và lỗ sâu nhất của mẫu sau mài cơ học là 1,54 µm, sau ăn mòn bước 1 tăng lên 10,27 µm, sau ăn mòn bước 2 đã loại bỏ các đỉnh nhô cao độ nhám còn 7,62 µm và sau bước 3 cuối cùng ăn mòn chậm và tạo lỗ sâu độ nhám ổn định ở 10,09 µm. Các ảnh mô phỏng độ nhấp nhô bề mặt tại Hình 1 phù hợp với giả thiết thực nghiệm và cho thấy sự đồng đều về độ nhám trên bề mặt mẫu phù hợp mục đích ứng dụng.

Bảng 1: Độ nhám bề mặt mẫu qua các bước ăn mòn

Bước xử lý	Mài cơ	Bước 1	Bước 2	Bước 3
Độ nhám bề mặt mẫu sau các bước xử lý S_a(µm)	1,54	10,27	7,62	10,09

Nhuộm màu vật liệu:

Các mẫu titan được lựa chọn sau 3 bước xử lý bề mặt được nhuộm bằng phương pháp điện hóa sử dụng dung dịch $C_6H_8O_7$ 0,5 M trong 1 phút với điện áp thay đổi trong mỗi lần nhuộm trong khoảng từ 10-120 V. Màu sắc của các mẫu sau nhuộm được mô tả ở Hình 2 phản ánh chiều dày khác nhau của lớp oxit được tạo thành. Quá trình này đã tạo ra các lớp oxit TiO_2 với độ dày thay đổi, từ đó dẫn đến sự thay đổi màu sắc bề mặt tương ứng do hiệu ứng giao thoa ánh sáng.

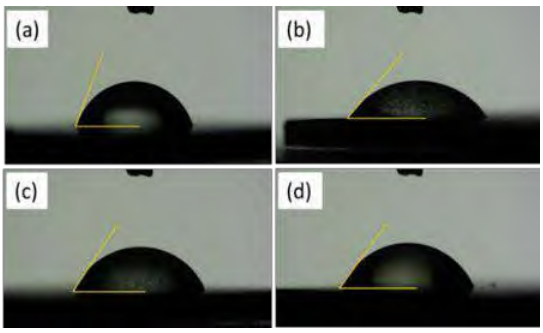


Hình 2: Các màu sắc tương ứng với điện áp

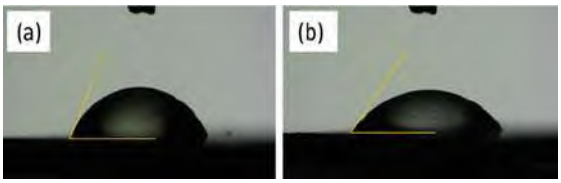
Tính ưa nước của Ti sau ăn mòn và nhuộm màu

Góc thấm ướt tương ứng với các bề mặt này được thể hiện trên Hình 3 cho thấy góc thấm ướt vật liệu sau xử lý bề mặt thấp hơn so với góc thấm ướt của mẫu Ti mới qua mài cơ học. Cụ thể góc thấm ướt mẫu theo thứ tự trong Hình 3a và b, c và d lần lượt là 68,9^o; 43,6^o; 57,5^o và 51,8^o . Kết quả này phù hợp với kết quả độ nhám sau ăn mòn thể hiện ở Hình 1, trong đó bề mặt ăn mòn sâu sau bước 1 cho độ nhám cao nhất và ổn định, giảm sau các bước xử lý sau. Điều này khẳng định bề mặt vật liệu qua xử lý có khả năng cải thiện tính ưa nước đáng kể.

Hình 4 mô tả góc thấm ướt của mẫu titan sau nhuộm ở 10V (Hình 4a) là 63,5^o và 44,3^o ở 120V (Hình 4b). Tất cả các mẫu Ti sau nhuộm đều có góc thấm ướt giảm đáng kể so với nền Ti (hình 3a). Hơn nữa, Ti nhuộm ở điện áp cao có độ nhám bề mặt tăng dẫn đến góc thấm ướt giảm.



Hình 3: Góc thấm ướt bề mặt tấm Ti sau khi mài nhám (a), sau ăn mòn sâu bước 1(b), ăn mòn 2 (c) và sau ăn mòn bước 3 (d)

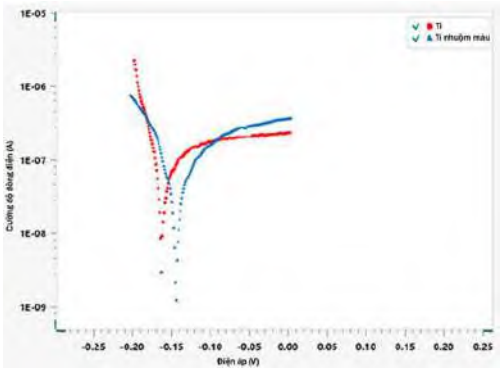


Hình 4: Góc thấm ướt của mẫu Ti nhuộm màu ở 10 V (a) và 120V (b)

Tính chất điện hóa và khả năng chống ăn mòn

Hình 5 và Bảng 2 trình bày các thông số điện hóa của mẫu nền Ti và Ti sau nhuộm màu trong môi trường SBF. Các thông số này bao gồm thế ăn mòn (E_{corr}), mật độ dòng ăn mòn (i_{corr}), điện trở ăn mòn (R_{corr}), tốc độ ăn mòn (C_R) và hiệu quả bảo vệ ăn mòn (H), giúp đánh giá khả năng chống ăn mòn của vật liệu trước và sau khi xử lý. Mẫu nền Ti có thế ăn mòn (E_{corr}) là -0,16278 V, cho thấy xu hướng bị oxy hóa trong môi trường ăn mòn. Mật độ dòng ăn mòn (i_{corr}) của nền Ti đo được ở mức 87 µA/cm², tương ứng với tốc độ ăn mòn khá cao (C_R = 0,010186 mm/năm). Đồng thời, điện trở ăn mòn (R_{corr}) của mẫu nền Ti chỉ đạt 98,685 kΩ·cm², cho thấy khả năng cản trở quá trình ăn mòn còn hạn chế. Sau khi xử lý nhuộm màu, Ti có những cải thiện đáng kể về khả năng chống ăn mòn. Giá trị E_{corr} dịch chuyển theo hướng dương lên -0,14397 V, cho thấy bề mặt trở nên bền hơn trong môi trường y sinh sinh thử nghiệm SBF. Mật độ dòng ăn mòn (i_{corr}) giảm xuống còn 44 µA/cm², bằng khoảng một nửa so với mẫu nền Ti. Điện trở ăn mòn (Rcorr) tăng mạnh lên 1587,8 kΩ·cm², chứng tỏ lớp bề mặt Ti sau khi nhuộm màu đã có khả năng chống ăn mòn trong môi trường y sinh. Điều này được thể hiện rõ hơn qua tốc độ ăn mòn (CR) của Ti sau nhuộm màu giảm xuống còn 0,005131 mm/năm.

Hiệu quả bảo vệ ăn mòn (H) của Ti sau khi nhuộm màu đạt mức 49,63 %, cho thấy phương pháp xử lý này giúp nâng cao đáng kể khả năng chống ăn mòn của Ti. Khi so sánh với nghiên cứu trước đây (7), nghiên cứu dùng axit citric tuy có mật độ dòng ăn mòn giảm hơn 50 % so với mẫu gốc nhưng hiệu quả chống ăn mòn lại cao hơn. Sự cải thiện tính chống ăn mòn đến từ việc hình thành lớp oxit ổn định trên bề mặt, do giảm thiểu phản ứng điện hóa với môi trường xung quanh.

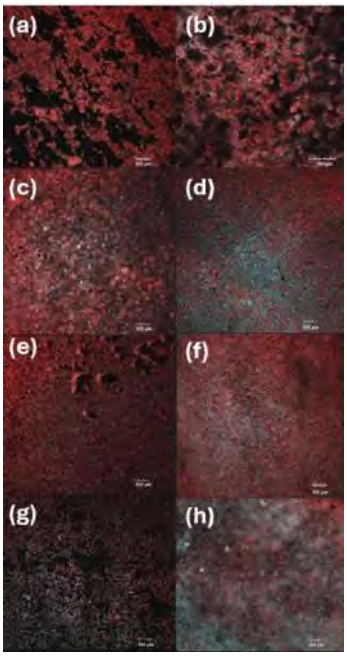


Hình 5: Đường cong Tafel của Ti và Ti sau nhuộm màu trong dung dịch SBF

Bảng 2: Đặc tính điện hóa của Ti và Ti sau nhuộm màu

Mẫu	E_{corr} (V)	i_{corr} (µA/cm²)	R_{corr} (kΩcm²)	CR (mm/năm)	H (%)
Ti	-0,16278	87	98	0,010186	0
Ti nhuộm	-0,14397	44	1587	0,005131	49,63

Tính tương thích sinh học của vật liệu



Hình 6: Ảnh CLMS thể hiện tế bào BHK bám dính trên bề mặt nền Ti ở 48 h (a), 72 h (b) và Ti sau nhuộm màu ở 10 V (c, d), 60 V(e, f), 120 V(g, h) trong 48 h (c, e, g) và 72 h (d, f, h)

Trong nghiên cứu này, các mẫu Ti nhuộm màu bằng phương pháp điện hóa trong dung dịch axit citric được sử dụng để đánh giá tính tương thích sinh học bằng cách sử dụng tế bào BHK trong khoảng thời gian 48 giờ đến 72 giờ. Kết quả thu được cho thấy, sau 48 giờ, tế bào đã bắt đầu bám đều trên bề mặt mẫu, lan rộng hơn so với nền Ti, Các tế bào xuất hiện rải rác, tuy chưa đạt mật độ cao, nhưng chúng đã thích nghi tốt với điều kiện bề mặt Ti sau nhuộm (Hình 6). Đặc biệt, sau 72 giờ, mật độ tế bào tăng rõ rệt, cho thấy Ti sau nhuộm màu có tính tương thích sinh học cao (Hình 6 d,f,h). Khi so sánh Ti với nghiên cứu dùng (Ti-6Al-4V) vẫn đạt khả năng bám dính tốt (8).

KẾT LUẬN

Nghiên cứu đã chứng minh rằng việc kết hợp các phương pháp xử lý bề mặt bao gồm mài cơ học, ăn mòn hóa học nhiều bước và nhuộm màu bằng phương pháp điện hóa trong dung dịch axit citric trong dải điện áp từ 10-120 V đã cải thiện đáng kể bề mặt titan. Màu sắc thu được ổn định và đồng đều với các màu đặc trưng như vàng, tím, xanh dương và xanh lá, cho phép áp dụng trong việc mã hóa màu chức năng cho các chi tiết cấy ghép y sinh, giúp phân biệt các chi tiết cấy ghép trong quá trình phẫu thuật, đồng thời tăng tính thẩm mỹ khi sử dụng dài hạn. Các kết quả phân tích bề mặt cho thấy sự hình thành lớp TiO_2 nâng cao thẩm mỹ và tính tương thích sinh học của vật liệu. Độ nhám bề mặt được kiểm soát tốt ở cấp độ nano, tạo điều kiện thuận lợi cho sự bám dính tế bào. Tính ưa nước của bề mặt tăng mạnh sau điện hóa, cùng với khả năng chống ăn mòn được cải thiện đáng kể so với nền Ti. Qua đó cho thấy, vật liệu titan sau nhuộm màu có tiềm năng ứng dụng làm vật liệu cấy ghép y sinh.

Lời cảm ơn: Nghiên cứu này được tài trợ bởi Qũy Phát triển khoa học và công nghệ Quốc gia (NAFOSTED) trong đề tài mã số 103.02-2023.93.

Tài liệu tham khảo

1. Encyclopaedia Britannica Online, (2013). https://books.google.com.vn/books?id=9StBmwEACAAJ.
2. G. Lütjering, J. C. Williams, Berlin: Springer, (2007).
3. A. Hosseini et al., Mach Adv Mater, 95-118 (2019).
4. Lauritano et al., Materials (2020).
5. R.E. Krebs. Westport: Greenwood Publishing Group (2006).
6. R.C. Costa et al., J. Bio-Tribo-Corros., 7, 136 (2021).
7. J. Hlinka et al., Materials, 16(2):632 (2023).
8. R. Campagna et al., Materials, 17:2208 (2024).

HIỆU SUẤT QUANG XÚC TÁC CỦA VẬT LIỆU WO_3-Ce ĐỒNG PHA TẠP TiO_2 TRONG QUÁ TRÌNH PHÂN HỦY THUỐC NHUỘM HỮU CƠ DƯỚI BỨC XẠ UV

Mạc Thị Quỳnh Trang[1], Đặng Tiến Đạt[1], Dương Anh Tuấn[1], Nguyễn Hữu Tuân[2,*]

[1]Khoa Khoa học và Kỹ thuật Vật liệu, Trường Kỹ thuật Phenikaa, Đại học Phenikaa, Đường Nguyễn Trác, Dương Nội, Hà Nội
[2]Khoa Điện - Điện tử, Trường Kỹ thuật Phenikaa, Đại học Phenikaa, Đường Nguyễn Trác, Dương Nội, Hà Nội

*Email: tuan.nguyenhuu@phenikaa-uni.edu.vn

Tóm tắt:

Trong nghiên cứu này, vật liệu nano TiO_2 được đồng pha tạp với WO_3 và Ce bằng phương pháp sol-gel, sau đó được nung kết ở nhiệt độ 500 °C. Hàm lượng pha tạp WO_3 và Ce được kiểm soát một cách có hệ thống nhằm khảo sát ảnh hưởng hiệp đồng của chúng đến hoạt tính quang xúc tác. Các đặc trưng cấu trúc, hình thái và quang học của vật liệu tổng hợp được phân tích bằng các phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD), hiển vi điện tử quét (SEM), phổ phản xạ khuếch tán UV-Vis (DRS) và phổ Raman. Hiệu suất quang xúc tác của các mẫu WO_3-Ce-TiO_2 được đánh giá thông qua khả năng phân hủy thuốc nhuộm Red congo dưới chiếu xạ tia UV. Kết quả cho thấy việc đồng pha tạp WO_3 và Ce vào TiO_2 giúp cải thiện rõ rệt hiệu suất quang xúc tác so với mẫu TiO_2 tinh khiết và mẫu pha tạp đơn. Mẫu WO_3-Ce-TiO_2 tối ưu đạt hiệu suất phân hủy RC lên đến 71,47 % sau 60 phút chiếu sáng, nhờ khả năng tách cặp electron-hole hiệu quả hơn và mở rộng vùng hấp thụ ánh sáng. Những kết quả này cho thấy tiềm năng ứng dụng của vật liệu WO_3-Ce-TiO_2 trong xử lý môi trường bằng công nghệ quang xúc tác.

Từ khóa: Đồng pha tạp WO_3/Ce, TiO_2, red congo, quang xúc tác.

GIỚI THIỆU

Trong vài thập kỷ gần đây, quá trình phân hủy quang xúc tác dựa trên vật liệu bán dẫn đã thu hút sự quan tâm đáng kể so với các phương pháp hóa lý truyền thống nhờ vào nhiều ưu điểm như hiệu suất cao, chi phí thấp, khả năng phân hủy hoàn toàn và thân thiện với môi trường [1-3]. Các hạt nano bán dẫn oxit kim loại đã được nghiên cứu rộng rãi như những chất xúc tác quang, đóng vai trò quan trọng trong xử lý môi trường và chuyển hóa năng lượng. Trong đó, TiO_2 trở thành lựa chọn phổ biến nhờ hoạt tính quang xúc tác vượt trội, độ bền cao, không độc hại, trơ hóa học, trong suốt quang học và giá thành hợp lý [3]. Tuy nhiên, nhược điểm của TiO_2 là có vùng cấm rộng, hạn chế hiệu quả dưới ánh sáng khả kiến và tốc độ tái kết hợp cao của các cặp điện tử - lỗ trống được tạo ra làm giảm hiệu suất lượng tử. Để khắc phục những hạn chế này, có thể áp dụng các biện pháp như pha tạp kim loại hoặc thiết kế lại vùng cấm bằng cách kết hợp TiO_2 với các vật liệu bán dẫn khác [4].

Việc pha tạp các ion đất hiếm (RE) đã cho thấy tiềm năng trong việc nâng cao hoạt tính quang xúc tác. Các lớp 4f bán đầy của ion RE, như Ce, có thể trải qua các chuyển dời nội 4f, giúp cải thiện sự phân tách điện tử và lỗ trống. Ngoài ra, pha tạp Ce vào TiO_2 còn giúp giảm vùng cấm và cải thiện các đặc tính bề mặt, khiến nó trở thành ứng viên sáng giá cho ứng dụng quang xúc tác [5]. Bên cạnh đó, việc pha tạp ion kim loại như tungsten oxide (WO_3) cũng giúp giảm vùng cấm và tăng hiệu suất quang xúc tác thông qua việc cải thiện khả năng phân tách các hạt tải điện. Pha tạp WO_3 có thể tiếp tục tăng cường hiệu quả quang xúc tác bằng cách làm hẹp vùng cấm và thúc đẩy sự phân tách điện tích tốt hơn [6].

Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã khảo sát một cách hệ thống ảnh hưởng của đồng pha tạp Ce-WO_3 đến các đặc tính cấu trúc, hình thái và quang học của vật liệu TiO_2 tổng hợp bằng phương pháp sol-gel. Việc sử dụng Ce làm chất pha tạp chính, kết hợp với WO_3, nhằm tạo ra hiệu ứng hiệp đồng giúp tăng cường khả năng phân tách điện tích và nâng cao hoạt tính quang xúc tác.

THỰC NGHIỆM

Hóa chất: Titanium (IV) isopropoxide (TTIP) được sử dụng làm tiền chất titan. Ethanol (ET), axit axetic (AA), natri tungstat, thuốc nhuộm Red Congo (RC), đều được mua từ các nguồn thương mại. Tất cả các hóa chất đều được sử dụng trực tiếp mà không qua tinh chế thêm.

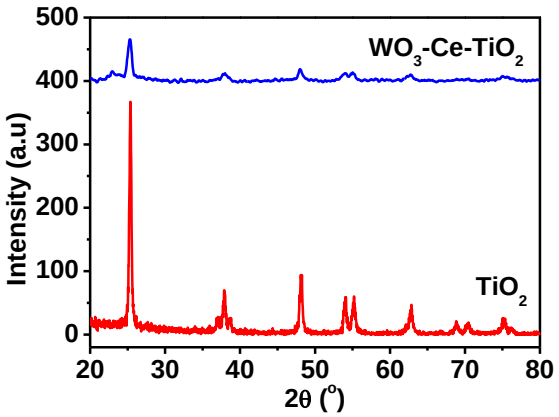
Tổng hợp các hạt nano đồng pha tạp: Các hạt nano TiO_2 đồng pha tạp Ce và WO_3 được tổng hợp bằng phương pháp sol-gel ở nhiệt độ phòng. Đầu tiên, trộn 2 mL axit axetic (AA) với 13 mL ethanol (ET), khuấy ở nhiệt độ phòng trong 1 giờ. Sau đó, nhỏ giọt từ từ 1 mL dung dịch TTIP vào hỗn hợp trên trong khi khuấy liên tục. Hỗn hợp được tiếp tục khuấy trong 3 giờ ở nhiệt độ phòng. Tiếp theo, thêm 1 % khối lượng $Ce(NO_3)_3{\cdot}6H_2O$ và 1 % khối lượng $Na_2WO_4{\cdot}2H_2O$ vào dung dịch trong khi vẫn đang khuấy, sau đó tiếp tục khuấy thêm 2 giờ nữa trước khi để lão hóa trong cốc thủy tinh trong vòng 24 giờ ở nhiệt độ phòng. Kết tủa thu được sau đó được sấy ở 80 °C và nung ở 550 °C trong 1 giờ với tốc độ tăng nhiệt là 60 °C/giờ. Cuối cùng, thu được mẫu TiO_2 đồng pha tạp WO_3-Ce.

Phân tích đặc trưng và thiết bị sử dụng: Cấu trúc tinh thể của các hạt nano được phân tích bằng thiết bị nhiễu xạ tia X (XRD) sử dụng bức xạ CuKα, trong khoảng góc 2θ từ 20°-80°. Hình thái bề mặt và thành phần nguyên tố của các hạt nano tổng hợp được khảo sát bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM). Hệ thống Micro-Raman Renishaw RM 3000 với bước sóng laser kích thích 514 nm được sử dụng để đo phổ Raman ở nhiệt độ phòng. Phổ hấp thụ của các hạt nano và thuốc nhuộm được đo bằng máy quang phổ UV-VIS JENWAY 6850 (Staffordshire, Vương quốc Anh) trong khoảng bước sóng từ 200-800 nm.

Thí nghiệm quang xúc tác: Trong nghiên cứu này, quá trình phân hủy quang xúc tác thuốc nhuộm RC được thực hiện dưới chiếu xạ UV (8 W) trong 60 phút. Trong mỗi thí nghiệm, 10 mg chất xúc tác quang được thêm vào dung dịch thuốc nhuộm (100 mL, nồng độ 5 ppm). Trước khi chiếu sáng, hỗn hợp phản ứng được khuấy trong bóng tối trong 30 phút để đạt trạng thái cân bằng hấp phụ. Trong suốt quá trình phản ứng, 4 mL dung dịch được lấy ra sau mỗi 10 phút chiếu sáng và được ly tâm. Sau đó, cường độ hấp thụ của thuốc nhuộm được đo bằng máy quang phổ UV-Vis. Giá trị hấp thụ được ghi nhận tại λ_{max} là 498 nm.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Phân tích XRD: Phân tích XRD của các mẫu TiO_2 tổng hợp, bao gồm TiO_2 không pha tạp và đồng pha tạp, được trình bày trong Hình 1. Mẫu TiO_2 tinh khiết hiển thị các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng tại các góc 2θ = 25,39°, 37,79°, 48,20°, 54°, 55,18°, 62,78°, 68,81°, 70,48°, 75,22°, tương ứng với các mặt phẳng tinh thể (101), (103), (004), (200), (105), (211), (204), (116), (220) và (107) của pha anatase, được xác định theo thẻ JCPDS số 21-1272. So với TiO_2 tinh khiết, không phát hiện thêm bất kỳ pha nào khác trong mẫu Ce-WO_3-TiO_2. Ngoài ra, không quan sát thấy các đỉnh nhiễu xạ riêng biệt của các nguyên tố pha tạp Ce và WO_3, có thể do nồng độ thấp hoặc sự phân tán tốt trong mạng tinh thể TiO_2. Bán kính ion của W^{6+} (0,60 Å) nhỏ hơn một chút so với Ti^{4+} (0,68 Å), cho phép chúng dễ dàng thay thế vào mạng tinh thể TiO_2 [7]. Ngược lại, Ce^{3+} có bán kính ion lớn hơn (1,03 Å) [8], thường chèn vào các vị trí xen kẽ trên bề mặt vật liệu nano TiO_2. Việc sử dụng đồng pha tạp Ce với WO_3 vào mạng tinh thể Ti^{4+} gây ra sự biến dạng mạng tinh thể. Như thể hiện trong Hình 1, các đỉnh nhiễu xạ của các mẫu pha tạp và đồng pha tạp có xu hướng dịch chuyển về phía góc Bragg nhỏ hơn so với mẫu TiO_2 tinh khiết, đặc biệt là đỉnh chính tại 2θ = 25,39°.

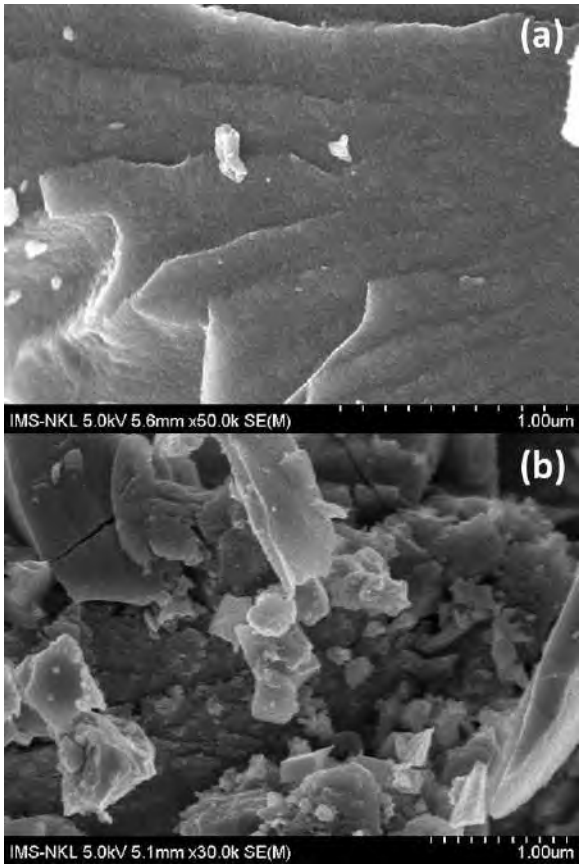


Hình 1: Giản đồ XRD của các vật liệu nano TiO_2 tinh khiết và đồng pha tạp WO_3-Ce-TiO_2

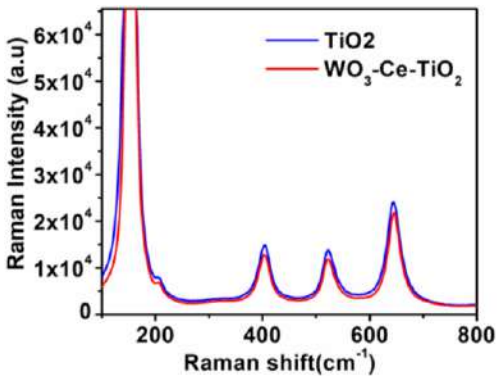
Phân tích ảnh SEM: Ảnh SEM của các mẫu TiO_2 và WO_3-Ce-TiO_2 được hiển thị trên Hình 2. Bề mặt của mẫu TiO_2 khá đồng nhất các hạt có kích thước nanomet bám sát nhau tạo thành lớp màng liền mạch. Cấu trúc hạt nhỏ, phân bố tương đối đồng đều, ít khuyết tật lớn. Điều này đặc trưng cho TiO_2 tinh khiết được tổng hợp tốt, tạo nền bám chắc. Có thể quan sát thấy các mảnh và cụm hạt không đồng đều trên mẫu WO_3-Ce-TiO_2, tạo thành cấu trúc rỗng, diện tích bề mặt riêng lớn hơn so với TiO_2 tinh khiết. Điều này cho thấy sự hiện diện và phân tán của WO_3 và Ce trong nền TiO_2, giúp cải thiện tính chất quang xúc tác nhờ tăng khả năng hấp phụ và số vị trí hoạt động.

Phân tích Raman: Phổ Raman được sử dụng để xác nhận cấu trúc tinh thể của các mẫu đã tổng hợp, như được minh họa trong Hình 3. Tất cả các mẫu đều thể hiện một đỉnh dao động chiếm ưu thế tại 152 cm^{-1} (E_g), tương ứng với pha anatase của TiO_2. Ngoài ra, năm trong số sáu mode dao động Raman cho phép cũng được quan sát tại 203 cm^{-1} (v_5), 405 cm^{-1} (v_4),

522 cm^{-1} (v_3 + v_2), và 643 cm^{-1} (v_1). Đỉnh E_g xuất hiện do dao động uốn cong O-Ti-O và rất nhạy với môi trường oxy xung quanh các ion kim loại. Mode B_{1g} liên quan đến dao động uốn cong O-Ti-O đối xứng, trong khi mode A_{1g} tương ứng với dao động uốn cong O-Ti-O bất đối xứng [9].

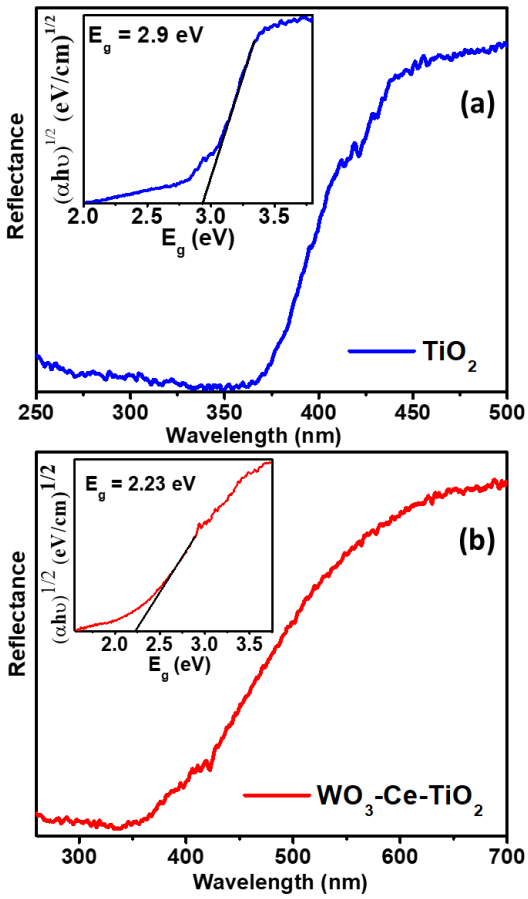


Hình 2: Ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) của các vật liệu nano TiO_2 và đồng pha tạp WO_3-Ce-TiO_2



Hình 3: Phổ Raman của các vật liệu nano TiO_2 và đồng pha tạp WO_3-Ce-TiO_2

Như được thể hiện trong Hình 3, mẫu đồng pha tạp đều cho thấy sự mở rộng đỉnh và giảm cường độ so với mẫu TiO_2 không pha tạp. Điều này cho thấy rằng quá trình pha tạp và đồng pha tạp đã làm gián đoạn cấu trúc cục bộ của TiO_2, dẫn đến sự hình thành các khuyết tật oxy trong mạng tinh thể, vốn là nguyên nhân chính gây ra sự dịch chuyển của các đỉnh Raman quan sát được. Hiệu ứng giam giữ phonon, bắt nguồn từ kích thước tinh thể ở thang nano và các khiếm khuyết cấu trúc như khuyết tật oxy, ảnh hưởng đáng kể đến các mode Raman [9].

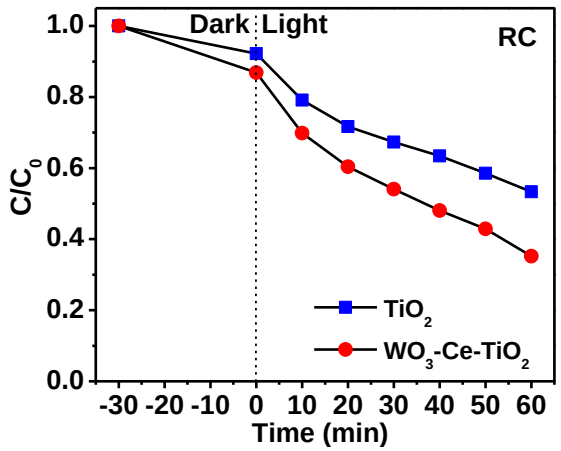


Hình 4: Phổ UV-Vis của các vật liệu nano TiO_2 (a) tinh khiết và đồng pha tạp WO_3-Ce-TiO_2 (b). Hình nhỏ kèm theo thể hiện đồ thị Tauc [$(\alpha h\nu)^2$ vs. E_g] của các vật liệu nano tương ứng

Phân tích UV-Vis: Phổ hấp thụ UV-Vis của các mẫu đã tổng hợp được trình bày trong Hình 4. Năng lượng vùng cấm (band gap) quang học của các vật liệu nano TiO_2 được xác định bằng cách biểu diễn dữ liệu hấp thụ theo đồ thị Tauc, trong đó trục tung là $(\alpha h\nu)^{1/n}$ và trục hoành là năng lượng photon ($h\nu$). Năng lượng vùng cấm ước tính của các mẫu tổng hợp lần lượt là 2,9 eV đối với TiO_2 và 2,23 eV đối với WO_3-Ce-TiO_2. Sự giảm năng lượng vùng cấm cho thấy các nguyên tố pha tạp đã được đưa thành công vào mạng tinh thể TiO_2, giúp mở rộng khả năng hấp thụ quang học về phía bước sóng dài hơn. Sự thu hẹp vùng cấm này là một lợi thế trong việc tăng cường hoạt tính quang xúc tác dưới chiếu xạ tia UV.

Phản ứng phân huỷ thuốc nhuộm: Hoạt tính quang xúc tác trong nghiên cứu này được đánh giá

thông qua khả năng phân hủy phẩm nhuộm hữu cơ, cung cấp những thông tin quan trọng về hiệu suất của các vật liệu quang xúc tác trên cơ sở TiO_2 dưới chiếu xạ UV. Hai mẫu vật liệu TiO_2 tinh khiết và WO_3-Ce-TiO_2 được khảo sát bằng quá trình phân hủy RC làm chất ô nhiễm mô hình. TiO_2 vốn được biết đến rộng rãi với khả năng quang xúc tác, nhưng hiệu suất còn hạn chế do sự tái tổ hợp nhanh của các cặp điện tử - lỗ trống và vùng hấp thụ ánh sáng hẹp. Kết quả theo dõi quá trình phân hủy RC (Hình 5) cho thấy quang xúc tác là cơ chế chủ đạo, vì gần như không có hiện tượng hấp phụ trong điều kiện tối. Đường cong biểu diễn sự thay đổi nồng độ RC (C/C_0) theo thời gian chiếu sáng chỉ ra rằng TiO_2 tinh khiết đạt hiệu suất phân hủy 47,64 % sau 60 phút, trong khi WO_3-Ce-TiO_2 đạt hiệu suất cao hơn đáng kể, 71,47 %. Sự cải thiện này được cho là nhờ sự hiện diện đồng thời của WO_3 và Ce, giúp thúc đẩy quá trình tách cặp điện tử - lỗ trống và mở rộng vùng hấp thụ ánh sáng, từ đó nâng cao hiệu suất quang xúc tác so với TiO_2 tinh khiết.



Hình 5: Quá trình quang xúc tác phân hủy RC dưới chiếu xạ UV của các vật liệu nano TiO_2 tinh khiết và đồng pha tạp WO_3-Ce-TiO_2

KẾT LUẬN

Trong nghiên cứu này, vật liệu nano TiO_2 được đồng pha tạp với WO_3 và Ce bằng phương pháp sol-gel đã được tổng hợp và khảo sát đặc trưng cấu trúc, hình thái, cũng như tính chất quang xúc tác. Kết quả XRD, SEM, Raman và UV-Vis cho thấy các nguyên tố WO_3 và Ce đã được đưa thành công vào mạng tinh thể TiO_2, tạo ra sự biến dạng mạng và hình thành các khuyết tật oxy, đồng thời làm giảm năng lượng vùng cấm, mở rộng khả năng hấp thụ ánh sáng.

Hoạt tính quang xúc tác được đánh giá thông qua quá trình phân hủy thuốc nhuộm RC dưới chiếu xạ UV. Mẫu TiO_2 tinh khiết chỉ đạt hiệu suất phân hủy 47,64 % sau 60 phút, trong khi mẫu đồng pha tạp WO_3-Ce-TiO_2 cho hiệu suất cao hơn đáng kể, đạt 71,47 %. Sự cải thiện này bắt nguồn từ hiệu ứng hiệp đồng giữa WO_3 và Ce, giúp tăng cường quá trình tách cặp điện tử-lỗ trống và nâng cao số vị trí hoạt động bề mặt.

Những kết quả đạt được cho thấy vật liệu WO_3-Ce-TiO_2 có tiềm năng ứng dụng trong xử lý môi trường bằng công nghệ quang xúc tác, đặc biệt trong việc loại bỏ các chất ô nhiễm hữu cơ trong nước.

Lời cảm ơn: Công trình này được thực hiện với sự hỗ trợ về kinh phí của Quỹ Phát triển Khoa học và Công nghệ Quốc gia thông qua đề tài mã số 103.03-2023.80.

Tài liệu tham khảo

1. R.R. Kanna et al., J Mater Sci: Mater Electron, 30, 4473-4486 (2019).
2. A.A. Miad et al., Nanoscale Adv., 6, 4781-4803 (2024).
3. G.K. Sukhadeve et al., J. Mol. Liq., 369, 120948 (2023).
4. T.L.N. Vo et al., J. Solgel Sci. Technol., 108, 423-434 (2023).
5. Z. Gricius et al., Phys. Chem. Chem. Phys., 27, 2025, 6751-6765.
6. G. Sandhya et al., Asian J. Chem., 11, 645 (2018).
7. S.B. Eadi et al., Adv. Mater. Sci. Eng., 2017, 1-6 (2017).
8. A.D. Rucabado et al., ACS Sustain. Chem. Eng., 11, 13260-13273 (2023).
9. G.K. Sukhadeve et al., J. Mol. Liq., 369, 120948 (2023).

PHÁT HIỆN VẾT CỦA AURAMINE O TRONG SẦU RIÊNG BẰNG TÁN XẠ RAMAN TĂNG CƯỜNG BỀ MẶT

Lương Trúc Quỳnh Ngân[1,*], Nguyễn Đình Dũng[2], Nguyễn Anh Vũ[3], Đào Trần Cao[1]

[1]Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, Số 18 Hoàng Quốc Việt, Nghĩa Đô, Hà Nội
[2]Trung tâm Nghiên cứu và Phát triển công nghệ cao, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, Số 18 Hoàng Quốc Việt, Nghĩa Đô, Hà Nội
[3]Trường Đại học Dược Hà Nội, Số 15 Lê Thánh Tông, Cửa Nam, Hà Nội

*Email: nganltq@ims.vast.ac.vn

Tóm tắt:

Auramine O (AO) (cũng còn được gọi là Vàng Ô) là một hợp chất hữu cơ có khả năng ngăn ngừa sự phát triển của nấm và vi khuẩn, do đó nó có thể được sử dụng trong bảo quản nông sản, đặc biệt là trái cây có vỏ cứng như sầu riêng. Ngoài ra, nó còn có thể được sử dụng để làm chín "ép" sầu riêng, đồng bộ độ chín. Hơn nữa, đây là một chất màu hữu cơ có màu vàng rực rỡ nên cũng có thể dùng để nhuộm màu cho sầu riêng thêm bắt mắt. Nhưng mặt khác AO đã được Tổ chức Y tế Thế giới (WHO) phân loại là chất gây ung thư nhóm 2B, có thể gây kích ứng, phá hủy hệ thần kinh và có thể dẫn đến ung thư. Do đó, nhiều nước đã cấm sử dụng AO trong bảo quản nông sản, ví dụ như Trung Quốc, nước nhập khẩu chính sầu riêng của Việt Nam. Tán xạ Raman tăng cường bề mặt (SERS) là một phương pháp phân tích rất nhậy đối với phát hiện các chất màu hữu cơ nói chung và đối với AO nói riêng. SERS là một kỹ thuật phân tích mà trong đó các phân tử cần phân tích được đặt lên một đế SERS đóng vai trò như một bộ khuếch đại tín hiệu tán xạ Raman. Nhờ đế SERS này mà cường độ tín hiệu tán xạ Raman của phân tử cần phân tích có thể được khuếch đại lên hàng nghìn đến hàng triệu lần. Báo cáo này trình bày về việc sử dụng đế SERS dưới dạng một tập hợp các bông hoa tuyết nano bạc (AgNSFs) để phát hiện vết của AO trong sầu riêng. Các kết quả thu được cho thấy SERS cho phép phát hiện vết của AO trong sầu riêng cho đến vùng nồng độ dưới phần triệu.

Từ khóa: Auramine O, SERS, sầu riêng, bông tuyết nano bạc.

GIỚI THIỆU

Auramine O (AO) (cũng còn được gọi là Vàng Ô) là một hợp chất hữu cơ có khả năng ngăn ngừa sự phát triển của nấm và vi khuẩn, do đó nó có thể được sử dụng trong bảo quản nông sản, đặc biệt là trái cây có vỏ cứng như sầu riêng. Ngoài ra, nó còn có thể được sử dụng để làm chín "ép" sầu riêng, đồng bộ độ chín. Hơn nữa, đây là một chất màu hữu cơ có màu vàng rực rỡ nên cũng có thể dùng để nhuộm màu cho múi sầu riêng thêm bắt mắt. Tuy vậy, đây là một chất có độc tính cao, Tổ chức Y tế Thế giới (WHO) đã phân loại AO là chất gây ung thư nhóm 2B, có thể gây kích ứng, phá hủy hệ thần kinh và có thể dẫn đến ung thư. Do đó nhiều nước, trong đó có Trung Quốc (thị trường xuất khẩu chính của sầu riêng Việt Nam) cấm tuyệt đối AO trong thực phẩm nói chung và trong sầu riêng nói riêng. Điều này có nghĩa là theo quy định của Trung Quốc, dư lượng AO trong thực phẩm phải nhỏ hơn 0,01 phần triệu (0,01 ppm) hay nhỏ hơn 10 phần tỷ (10 ppb).

Để xác định được nồng độ vết siêu thấp trên đây của AO trong sầu riêng, các phương pháp phân tích người ta thường dùng là sắc ký lỏng hiệu năng cao (HPLC), sắc ký lỏng ghép khối phổ (LC-MS/MS) hoặc quang phổ huỳnh quang. Nhưng đây nói chung là các phương pháp phân tích đòi hỏi máy móc cồng kềnh, đắt tiền và một quy trình chuẩn bị mẫu phân tích khá phức tạp. Trong khi đó trong thời gian gần đây Tán xạ Raman tăng cường bề mặt (SERS) nổi lên như một phương pháp khá đơn giản mà vẫn có khả năng phát hiện đến vùng các nồng độ vết nhỏ như trên. Do đó, báo cáo này sẽ trình bày việc ứng dụng SERS để phát hiện vết của AO trong sầu riêng.

SERS là một kỹ thuật phân tích được phát triển lên từ kỹ thuật tán xạ Raman (RS) thông thường. Trong SERS các phân tử cần phân tích được đặt lên trên một bề mặt kim loại gồ ghề ở mức độ nano (thường gọi là đế SERS) đóng vai trò như một bộ khuếch đại tín hiệu RS. Nhờ đế SERS này mà cường độ tín hiệu RS của phân tử cần phân tích có thể được khuếch đại lên từ hàng nghìn đến hàng triệu lần. Cơ chế tăng cường tín hiệu của SERS chủ yếu được giải thích bởi hai hiệu ứng: (i) tăng cường điện từ (electromagnetic enhancement), phát sinh từ cộng hưởng plasmon bề mặt cục bộ (localized surface plasmon resonance, LSPR) tạo ra các "điểm nóng" (hotspots) có cường độ điện trường mạnh gấp hàng triệu lần so với trường của ánh sáng tới; (ii) tăng cường hóa học (chemical enhancement), liên quan

đến sự tương tác điện tích hoặc lai hóa quỹ đạo phân tử giữa chất phân tích và bề mặt kim loại, làm tăng khả năng phân cực Raman. Sự kết hợp của hai cơ chế này giúp SERS đạt được hệ số khuếch đại cường độ Raman lên đến 10^6-10^{14} lần, thậm chí trong một số điều kiện tối ưu có thể cho phép phát hiện đơn phân tử [1-3]. Một ưu điểm nổi bật khác của kỹ thuật SERS là nó có tính chọn lọc cao trong phân tích hóa học và sinh học, ngay cả khi chất phân tích tồn tại ở nồng độ rất thấp trong nền mẫu phức tạp. Khác với phổ huỳnh quang vốn thường có băng rộng và dễ chồng lấn, phổ Raman của một hợp chất chứa nhiều dải dao động hẹp đặc trưng cho từng liên kết và nhóm chức hóa học. Khi được khuếch đại bởi hiệu ứng SERS, những dải phổ này trở thành "dấu vân tay" của phân tử, giúp phân biệt rõ ràng các chất phân tích. Điều này mang lại ưu thế vượt trội trong việc nhận diện chọn lọc các chất độc hại, ngay cả khi chúng cùng tồn tại với nhiều hợp chất khác. Trên thực tế trong các năm gần đây đã có một số báo cáo về ghi phổ SERS của AO, trong đó người ta sử dụng các loại đế SERS khác nhau để phát hiện vết của AO đã được sử dụng như là chất trộn tạo màu bất hợp pháp trong một số nền (matrix) khác nhau như bột cà ri, đậu phụ, dược liệu y học truyền thống Trung Quốc [4-6]. Báo cáo này trình bày về việc sử dụng đế SERS dưới dạng một tập hợp các bông hoa tuyết nano bạc (AgNSFs) để phát hiện vết của AO trong sầu riêng. AgNSFs đã được sử dụng làm đế SERS vì chúng có hệ số tăng cường tín hiệu RS rất cao. Kết quả thu được cho thấy nếu pha loãng AO trong nước thì đế AgNSFs cho phép phát hiện AO đến nồng độ dưới phần tỷ (ppb), còn nếu tẩm AO vào múi sầu riêng thì có thể phát hiện AO đến nồng độ 0,01 ppm (10 ppb).

THỰC NGHIỆM

Chế tạo AgNSFs:

Quá trình tổng hợp dung dịch keo bông tuyết nano bạc (AgNSFs) đã được thực hiện như đã mô tả trong [7]. Bản chất của cách làm là khử bạc nitrat ($AgNO_3$) bằng hydroxylamine (HA). Các AgNSFs chế tạo ra có ưu điểm là chứa rất nhiều điểm nóng (hot spots) do đó khi được dùng làm đế SERS chúng có khả năng cho hệ số tăng cường Raman rất cao.

Chuẩn bị mẫu đo SERS:

Trước tiên, phổ SERS đã được ghi lại đối với AO nồng độ thấp hòa tan trong nước khử ion. Các dung dịch AO ở các nồng độ thấp khác nhau đã được chuẩn bị bằng phương pháp pha loãng tuần tự. Cụ thể, đầu tiên bột AO được hòa tan trong nước để tạo thành dung dịch gốc với nồng độ là 100 ppm. Dung dịch gốc này sau đó được pha loãng tiếp bằng nước để tạo ra các dung dịch AO có nồng độ nằm trong khoảng từ 1 ppm đến 0,1 ppb. Để ghi phổ SERS của AO ở một nồng độ thấp, 20 μL dung dịch keo AgNSFs đã được trộn với 20 μL dung dịch chứa AO ở nồng độ mong muốn, sau đó lắc đều trong 10 giây. Tiếp theo, 40 μL hỗn hợp thu được được nhỏ lên một miếng giấy nhôm thương mại có đường kính 2 mm. Trước khi sử dụng, giấy nhôm được làm sạch dầu bằng acetone và rửa lại bằng nước khử ion. Mẫu sau đó được để khô tự nhiên trong không khí.

Bước tiếp theo là ghi phổ SERS của AO nồng độ thấp tẩm vào sầu riêng. Việc tẩm AO vào sầu riêng đã được thực hiện đối với múi sầu riêng (đã tách riêng ra khỏi quả). Cách làm cụ thể như sau: Ngâm trực tiếp múi sầu riêng trong dung dịch có chứa AO với các nồng độ khác nhau trong thời gian 5 h, sau đó vớt ra rồi để khô trong 1 h trong không khí. Tiếp theo múi sầu riêng được xay bằng máy xay sinh tố, rồi 10 g múi sầu riêng có trộn AO đã xay được cho vào một ống thủy tinh. Để giảm thiểu ảnh hưởng của các chất gây nhiễu có thể có trong sầu riêng lên phổ SERS của AO, một bước chiết lỏng (liquid extraction) AO đã được thực hiện với cách làm như sau: cho thêm 1 mL dung dịch NaOH 0,1 M vào ống thủy tinh nói trên và khuấy đều rồi sau đó để yên vài phút. Sau đó, ethyl acetate (EA, 1 mL) và NaCl (1 mL) được cho thêm vào ống thủy tinh rồi lắc nhẹ ống vài lần để thúc đẩy quá trình chiết AO sang lớp EA. Sau 10 phút, 20 μL của phần dung dịch trong nổi lên trên sẽ được lấy ra để làm mẫu ghi phổ SERS với cách làm tương tự như khi mẫu là AO pha loãng với nước đã ghi ở bên trên.

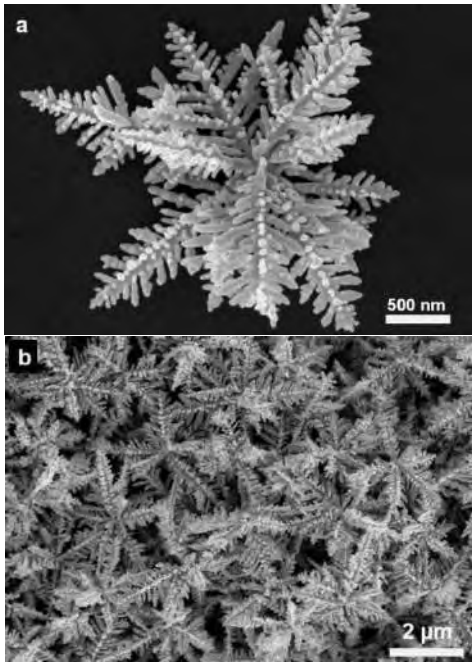
Thiết bị sử dụng:

Hình thái của AgNSFs được phân tích bằng kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường S-4800 (SEM) (Hitachi, Nhật Bản). Phổ SERS của các chất phân tích được ghi lại bằng máy quang phổ Raman cầm tay model BWS475-785H với tia laser kích thích 785 nm (B&W Tek, Inc., Hoa Kỳ).

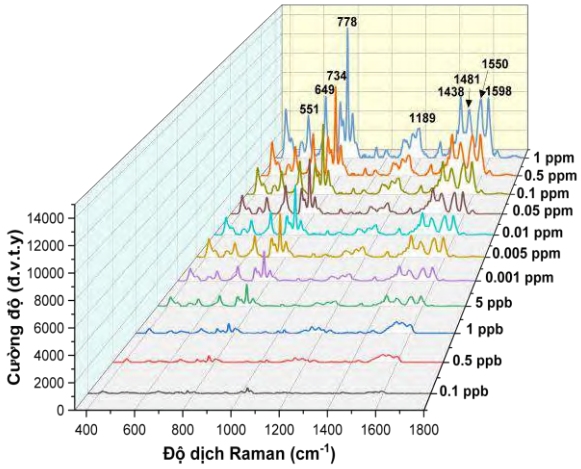
KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Trên Hình 1 là ảnh SEM của các bông tuyết nano bạc (AgNSFs) đã chế tạo được, trong đó Hình 1a là ảnh SEM của một bông tuyết nano bạc, còn Hình 1b là một phần của tập thể các AgNSFs đã thu được trong một lần chế tạo. Trong Hình 1a có thể quan sát thấy các hạt nano bạc dạng "bông tuyết" có cấu trúc ba chiều (3D) giống hình ngôi sao, bao gồm nhiều nhánh dạng cành lá tỏa ra từ tâm, với kích thước

tổng thể khoảng 2 µm. Hình 1b cho thấy các cấu trúc nano bạc ba chiều đã được tổng hợp có tính đồng đều tốt.



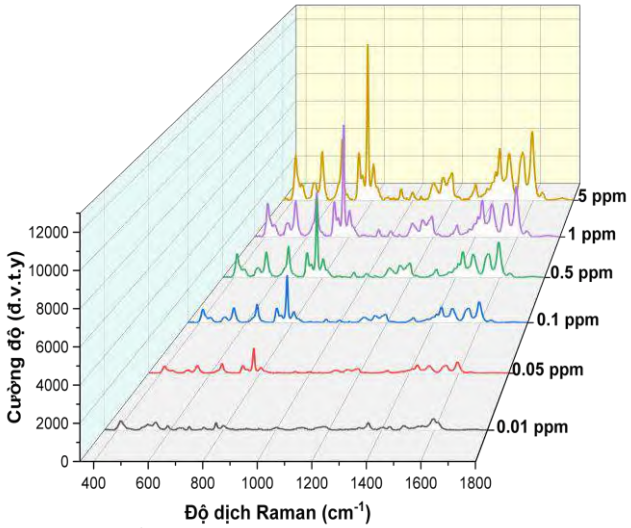
Hình 1: Ảnh SEM của các bông tuyết nano bạc (AgNSFs) đã thu được bằng cách khử nitrat bạc với hydroxylamin (1a: đặc tả một bông tuyết, 1b: một phần các bông tuyết đã thu được trong một lần chế tạo)



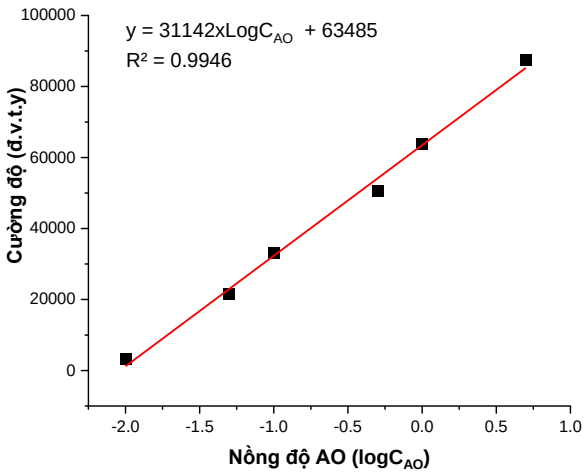
Hình 2: Phổ SERS của của AO pha loãng bằng nước đến các nồng độ khác nhau, ghi phổ bằng cách sử dụng đế SERS AgNSFs

Phổ SERS của của AO pha loãng bằng nước đến các nồng độ khác nhau từ 1 ppm đến 0,1 ppb, ghi phổ bằng cách sử dụng đế SERS AgNSFs đã được thể hiện trên Hình 2. Có thể thấy rằng, phổ SERS thu được hiển thị rõ các đỉnh của AO, phù hợp với các nghiên cứu trước đó [5, 6, 8]. Như vậy, đế SERS AgNSFs cho phép phát hiện AO hòa tan trong nước đến nồng độ 0.1 ppb, tức là một nồng độ rất thấp.

Phổ SERS của múi sầu riêng ngâm vào dung dịch nước với các nồng độ thấp khác nhau của AO, ghi phổ bằng cách sử dụng đế AgNSFs, được thể hiện trên Hình 3. Từ hình này ta thấy rằng AO vẫn còn có thể được phát hiện thấy tại nồng độ 0,01 ppm. Chú ý rằng nồng độ 0,01 ppm cũng chính là nồng độ cao nhất mà các quy định của Trung Quốc cho phép AO có mặt trong thực phẩm nói chung và trong sầu riêng nói riêng.



Hình 3: Phổ SERS của của múi sầu riêng được ngâm trực tiếp vào dung dịch nước của AO với các nồng độ khác nhau, ghi phổ bằng cách sử dụng để SERS AgNSFs



Hình 4: Đường hiệu chuẩn biểu diễn mối quan hệ giữa cường độ đỉnh SERS 778 cm^{-1} của AO và nồng độ AO trong sầu riêng

Để đánh giá định lượng khả năng của đế SERS AgNSFs@Al-foil trong phát hiện vết của AO trong sầu riêng, chúng tôi xây dựng đường chuẩn biểu diễn mối quan hệ giữa cường độ dải Raman tại 778 cm^{-1}, đỉnh có cường độ mạnh nhất trong phổ SERS của AO và nồng độ AO trong sầu riêng (Hình

4). Kết quả cho thấy mối tương quan tuyến tính rất tốt giữa cường độ dải 778 cm^{-1} và nồng độ AO trong sầu riêng trong khoảng 0,01-5 ppm. Phương trình hồi quy là: $y = 31142 \times \log C_{AO} + 63485$ với $R^2 = 0,9946$, trong đó y là cường độ SERS của đỉnh 778 cm^{-1} và C_{AO} là nồng độ AO trong sầu riêng. Giới hạn phát hiện (LOD) của AO trong sầu riêng được xác định tại tỷ số tín hiệu/nhiễu bằng 3, là 3,65 ppb.

KẾT LUẬN

Kết luận lại, với việc sử dụng các đế SERS dưới dạng các bông tuyết nano bạc (AgNSFs) mà nhóm chúng tôi là những người đầu tiên đã chế tạo được, chúng tôi đã bước đầu thành công trong việc góp phần giải quyết một vấn đề rất thời sự hiện nay tại Việt Nam, đó là vấn đề phân tích vết của AO trong sầu riêng, để phục vụ cho việc xuất khẩu sầu riêng. Các kết quả thu được cho thấy nếu pha loãng AO trong nước thì đế AgNSFs cho phép phát hiện AO đến nồng độ dưới phần tỷ (ppb), còn nếu tẩm AO vào múi sầu riêng thì có thể phát hiện AO với giới hạn phát hiện thấp đến 3,65 ppb, đạt đến được nồng độ mà các quy định của Trung Quốc cho phép AO có mặt trong thực phẩm nói chung và trong sầu riêng nói riêng.

Lời cảm ơn: Công trình này được thực hiện với sự hỗ trợ về kinh phí bởi Quỹ Phát triển khoa học và công nghệ quốc gia (Nafosted) theo đề tài mã số 103.02-2021.119.

Tài liệu tham khảo

1. N.M. Cuong et al., RSC Adv., 12, 11583 (2022).
2. J. Tong et al., Polymers, 11, 619 (2019).
3. H. Li et al., J. Environ. Manage., 249, 109387 (2019).
4. Metrohm, Application Note AN-RS-020, Trace Detection of Auramine O in Curry Powder (2020).
5. W. Zhang et al., Analytical Letters, 1-12 (2019).
6. L. Zhang et al., Foods, 12, 4124 (2023).
7. C.T. Anh et al., Opt. Mater., 157, 116422 (2024).
8. A. Ferretti et al., Microchem. J., 206, 111439 (2024).

INVESTIGATION OF THE ADSORPTION CAPACITY OF La^{3+} IONS BY HYDROXYAPATITE

Nguyen Thu Phuong[1], Do Thi Hai[2], Le Phuong Thu[1], Nguyen Hong Nam[1], Dinh Thi Mai Thanh[1,*]

[1]University of Science and Technology of Hanoi, Vietnam Academy of Science and Technology, 18 Hoang Quoc Viet, Nghia Do, Ha Noi
[2]University of Mining and Geology, 18 Pho Vien, Duc Thang, Dong Ngac, Ha Noi

*Email: dinh-thi-mai.thanh@usth.edu.vn

Abstract:

Rare earth elements (REEs) possess numerous unique properties and are widely utilized in various fields. The recovery of REE is an issue that needs attention. This study investigated the adsorption capacity of the rare earth ion La^{3+} of hydroxyapatite obtained from the modification of apatite ore. The suitable conditions for La^{3+} adsorption are an adsorbent dose of 0.1 g/10 mL (10 g/L), pH_0 = 5.2 at room temperature, adsorption contact time of 30 minutes, the adsorption process is consistent with the Freundlich isotherm adsorption model, and the maximum adsorption capacity according to the Langmuir isotherm adsorption model is 7.2 mg/g. The adsorption process follows the pseudo-second-order kinetic equation, endothermic and spontaneous. After adsorption, the material still retains the phase structure of hydroxyapatite. The results of this study demonstrate the good adsorption capacity of the rare earth element La^{3+} of hydroxyapatite obtained from the modification of apatite ore and promote the use of green materials for the recovery of rare earth elements.

Keywords: Hydroxyapatite, adsorption, rare earth element, apatite ore.

INTRODUCTION

Rare earth elements (REEs) contribute significantly to various high-tech applications due to their diverse chemical, magnetic, optical, and catalytic properties [1]. Despite their economic significance, these elements exhibit high levels of radioactivity, with long half-lives, such as ^{138}La ($1{,}02 \times 10^{11}$ years), which can severely impact the environment and human life [2]. Lanthanum (La), belongs to the REEs group, typically exists in the +3 oxidation state, which is chemically representative of both REEs and some actinides. It is primarily used in the production of cathode-ray tubes, fluorescent lamps, X-ray display screens, and in the nuclear industry. However, its isotopes are considered hazardous to human health. Therefore, the study of La(III) adsorption on materials is essential for controlling this element in the environment. Additionally, research on the adsorption kinetics of La(III) in water treatment is important for providing valuable insights into its separation and remediation process [3].

Hydroxyapatite (HAp) is a mineral form of calcium apatite with the chemical formula $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$. One of its outstanding features is its capacity to accommodate a wide range of cationic and anionic substitutions, making it applicable to various fields including phosphors, fuel cell materials, and adsorbents for various pollutants [4]. The incorporation of lanthanide ions into HAp via Ca^{2+} ion exchange has been the subject of considerable research interest [2, 3, 5]. Apatite is a naturally abundant mineral in Vietnam, with total reserves of approximately 2,550 million tons located in the Lao Cai apatite ore basin. Our group synthesized HAp from apatite ore and use for adsorption of Cu, Cd, Pb, Fe [6, 7] and Congo red{Citation} but using it for adsorption of La^{3+} is limited. In this study, we investigate the La^{3+} adsorption ability of HAp from apatite ore and study the effect of various conditions to the adsorption efficiency and capacity.

EXPERIMENTAL

HAp was synthesized from apatite ore following our procedure, characterized by the properties: single-phase, particle size of 20-30 nm, and a specific surface area of 169.92 m^2/g [7]. The adsorption properties of La^{3+} ions on the material were studied using a batch method. 10 mL of the La^{3+} solution with a known concentration was added to a beaker containing the HAp, and the pH of the solution was adjusted using 0.01 M KOH and 0.01 M HCl

solutions. The solution was stirred on a magnetic stirrer at different temperatures. After the adsorption process was completed, the solution was filtered, and the ion concentration was determined using Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS) (iCAPQ Thermo Scientific, Germany). The calibration curve is linear and follows the equation: y = 249146933.5296 × x + 948642.2904 with a correlation coefficient R^2 = 0.9919. The adsorption efficiency (H (%)) and adsorption capacity (Q (mg/g)) are calculated using the following formula: $H = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} x100$ and $Q = \frac{(C_0 - C_e)\text{x}V}{m}$, in which: $C_{o:}$ the initial concentration of La^{3+} in the solution (mg/L), $C_{e:}$ the concentration of La^{3+} in the solution after adsorption (mg/L), m: the mass of HAp used (g), V: the volume of the solution (L). To determine the maximum adsorption capacity (Q_{max}) according to the Langmuir adsorption isotherm model, the adsorption process is conducted with varying initial La^{3+} concentrations. The Langmuir isotherm equation is expressed as: $Q_e = Q_{max} \cdot \frac{bC_e}{1+bC_e}$, in which: Q_e is the adsorption capacity at equilibrium, b is the constant. To determine the constants in the Langmuir adsorption isotherm equation, the equation can be rearranged into a linear form: $\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_{max}} \times C_e + \frac{1}{b.Q_{max}}$. This is the linear equation representing the dependence of C_e/Q_e on C_e. From this linear plot, the Q_{max} and b in the equation can be determined from the slope and the y-intercept. The Freundlich adsorption isotherm equation is expressed as: $\log Q_e = logK_f + \frac{1}{n} logC_e$, in which, K_f is the Freundlich isotherm constant, and n is Freundlich isotherm constant.

RESULTS AND DISCUSSION

Effect of the HAp mass: Figure 1 shows the effect of the HAp mass on the adsorption capacity and efficiency for La^{3+}. The results indicate that as the HAp mass increases, the residual concentration of La^{3+} ions in solution after adsorption decreases, the adsorption efficiency increases, while the adsorption capacity decreases. Specifically, the removal efficiency increases rapidly from 91.4 % to 97.5 % as the HAp mass increases from 0.05 g to 0.1 g. Beyond this point, when the adsorbent mass increases from 0.1 g to 0.15 g, the increase in efficiency becomes slower, indicating that adsorption equilibrium is being approached. Therefore, to achieve both relatively high adsorption efficiency and capacity, a HAp mass of 0.1 g was selected for use in subsequent experiments.

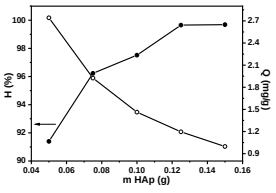


Figure 1: The variation in H and Q as a function of the HAp mass (pH_0 5.2, C_o 15 mg/L, 45 min, and room temperature (RT))

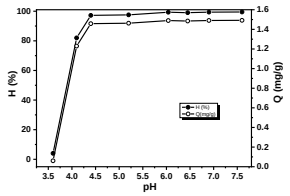


Figure 2: The variation of H and Q of HAp for La^{3+} with respect to initial pH (C_o 15 mg/L, 45 min, 0.1 g, RT, V 10 mL)

Investigation of the effect of pH: pH is one of the factors that directly affects the adsorption capacity. The adsorption of La^{3+} by HAp was conducted at different pH values ranging from 3.6 to 7.6 (Figure 2). The results indicate that as the pH of the solution increases, both the adsorption efficiency and capacity for La^{3+} also increase. At low pH values, the surface of the material carries a positive charge, which leads to electrostatic repulsive forces. Moreover, when the concentration of H^+ ions is high, competition with La^{3+} cations during the adsorption process occurs, thus reducing the adsorption efficiency. When the pH exceeds the pH of the point of zero charge (pH_{pzc}) = 7.49 [6], the surface of the material becomes negatively charged, favoring cation adsorption. However, when the pH exceeds 7.6, the precipitation of $La(OH)_3$ occurs. For practical application, a pH value of 5.2 (pH_0) was selected for the subsequent experiments.

Adsorption time investigation: The adsorption process was investigated over different time intervals ranging from 5 to 60 minutes (Figure 3). Time is also an important factor that significantly affects the adsorption capacity of HAp. When the time was increased from 5 to 30 minutes, both the adsorption efficiency and capacity increased rapidly, specifically from 88.91 % to 97.52 % and from 1.33 mg/g to 1.46 mg/g. From 30 minutes to 60 minutes, the adsorption efficiency and capacity increased more slowly. This can be explained as follows: as the time increases, the ions are able to enter the pores of HAp more effectively, leading to an increase in both efficiency and capacity. However, once a certain time is reached (when equilibrium is achieved), the La^{3+} ions have entered the maximum amount of available sites, and further increases in the time result in little to no change in adsorption capacity. Therefore, 30 minutes is the suitable adsorption time for La^{3+} removal using HAp.

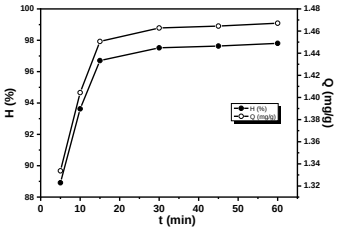
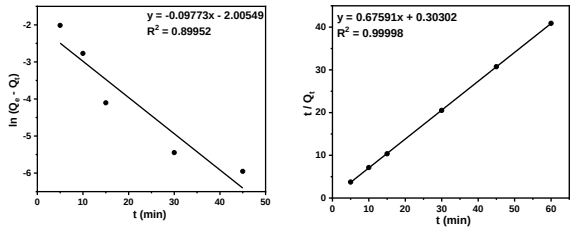


Figure 3: The variation of H and Q of La^{3+} with contact time (C_0 15 mg/L, pH_0 5.2; 0.1 g; 10 mL, RT)

*** Adsorption kinetic:** To investigate the kinetics of the adsorption process, the first-order Lagergren kinetic model and the second-order McKay and Ho kinetic model were used. The equations for these two models are presented in equations 1 and 2, respectively: $Ln(Q_e-Q_t) = lnQ_e - k_1t$ (1), where Q_t (mg/g) is adsorption capacity at time *t*, Q_e (mg/g) is the adsorption capacity at equilibrium, and k_1 (min^{-1}) is the rate constant of the pseudo-first-order adsorption model. $\frac{\mathbf{t}}{\boldsymbol{Q_t}} = \frac{\mathbf{1}}{\boldsymbol{k_2 Q_e^2}} + \frac{\mathbf{1}}{\boldsymbol{Q_e}}\boldsymbol{t}$ (2), where k_2 (g/min.mg) is the rate constant of the pseudo-second-order adsorption process.



a b

Figure 4: Adsorption data of La^{3+} fitted to kinetic models: (a) pseudo-first-order model, (b) pseudo-second-order model

Table 1: Parameters for La^{3+} removal process calculated using the pseudo-first-order model and the pseudo-second-order model

Pseudo-first-order model			Pseudo-second-order model			Q_e exp (mg/g)
Q_e (mg/g)	k_1 (min^{-1})	R^2	Q_e (mg/g)	k_2 (g/mg/min)	R^2	
0.135	0.098	0.89952	1.479	1.508	0.99998	1.467

Figure 4a and 4b present the kinetic data fitted using the pseudo-first-order equation and the pseudo-second-order model. The linear relationship with a high correlation coefficient (R^2 = 0.9999) between t/Q_t and *t* indicates that the adsorption of La^{3+} onto the HAp fits the pseudo-second-order model better than the pseudo-first-order model. The calculated parameters for this model are presented in Table 1.

Effect of initial La^{3+} concentration: The adsorption process of HAp was investigated at different initial La^{3+} concentrations ranging from 5 to 50 mg/L (Figure 5). As the La^{3+} concentration increases, the adsorption capacity of the HAp increases, while the adsorption efficiency decreases. From the experimental data, parameters such as LnC_e, C_e/Q_e, LnQ_e were calculated to construct adsorption isotherm models according to Langmuir and Freundlich (Figures 6 and 7). The results indicate that the Freundlich adsorption isotherm model can be used to describe the experimental data of La^{3+} by HAp under the studied conditions, with an R^2 value of 0.99562. From the linear equation, the isotherm parameters can be calculated (Table 2).

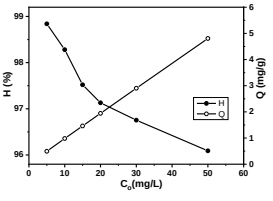


Figure 5: The variation of H and Q with the initial concentration of La^{3+} (pH_0, 45 min, 0.1 g, 10 mL, RT)

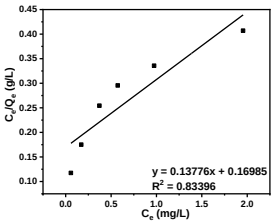


Figure 6: Adsorption isotherm of La^{3+} according to the Langmuir adsorption isotherm model

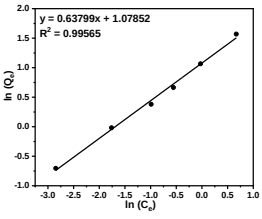


Figure 7: Adsorption isotherm of La^{3+} according to the Freundlich isotherm model

Table 2: Parameters of the adsorption isotherm models

Langmuir			Freundlich		
Q_m	K_L	R^2	n	K_F	R^2
7.259	0.811	0.83396	1.567	2.940	0.99565

Effect of temperature: With an increase in temperature, both adsorption efficiency and adsorption capacity increase accordingly (Table 3, Figure 8). The thermodynamic parameters,

including the standard Gibbs free energy change (ΔG°), enthalpy change (ΔH°), and entropy change (ΔS°) of La^{3+} adsorption onto HAp, were determined using the following equations: $\Delta G^o = -RT\ln K_d$ and $\ln K_d = -\frac{\Delta H^0}{R} x \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^0}{R}$, where R is the gas constant (8.314 $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$), T is the temperature (K), and K_d is the equilibrium constant. From the intercept and slope values of the linear plot of $\ln K_d$ versus 1/T (Figure 9), the values of ΔG°, ΔH°, and ΔS° were calculated (Table 4). The negative value of ΔG° and the positive value of ΔH° indicate that the adsorption process is spontaneous and endothermic.

Table 3.3: Parameters H, Q_e, and K_d at different temperatures (45 min, 0.1 g, pH_0 5.2, 10 mL, C_o 15 mg/L)

T (K)	C_o (mg/L)	C_e (mg/L)	H (%)	Q_e (mg/g)	$K_d = Q_e/C_e$	$\ln K_d$	1/T
303	15	0,099	99.340	1.490	15.05	2.71	0.003300
313		0,070	99.533	1.493	21.33	3.06	0.003195
323		0,045	99.700	1.496	33.23	3.50	0.003096
333		0,033	99.780	1.497	45.35	3.81	0.003003

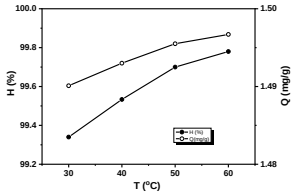


Figure 8: The variation of H and Q with temperature (pH_0 5.2, 45 min, 0.1 g, 10 mL; C_o 15 mg/L)

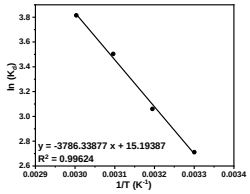


Figure 9: Relationship between $\ln K_d$ và 1/T

Table 4: Parameters ΔH^o, ΔS^o, and ΔG^o

T (K)	ΔH^o (kJ/mol)	ΔS^o ($kJ.mol^{-1}.K^{-1}$)	$\Delta G^o = \Delta H^o - T.\Delta S^o$ (kJ/mol)
303	31.48	0.126	-6.80
313			-8.06
323			-9.32
333			-10.59

Phase structure of the material after adsorption: Figure 10 presents the X-ray diffraction (XRD) patterns of the HAp samples before and after La^{3+} adsorption (pH_0, HAp mass 0.1 g, 30 minutes, 15 mg/L).

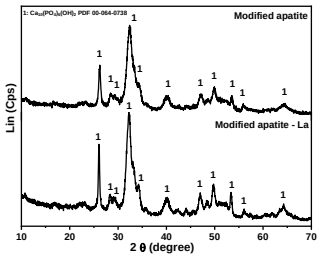


Figure 10: X-ray diffraction patterns of HAp before and after La^{3+} adsorption

The diffraction patterns indicate that the samples after adsorption still maintain the HAp phase structure without transformation to other phases, suggesting the potential for desorption and material reuse.

CONCLUSION

HAp was synthesized from apatite ore and used for La^{3+} adsorption. Suitable conditions for La^{3+} adsorption were identified to achieve high adsorption efficiency and capacity are adsorbent dosage of 0.1g/ 10 mL (10 g/L), initial pH of 5.2, room temperature, and 30 minutes. The effect of initial La^{3+} concentration on adsorption capacity at room temperature fits well with the Freundlich adsorption isotherm model. After La^{3+} adsorption, the material still maintains the HAp phase structure.

Acknowledgement: This work is funded from project NCVCC13.08/21-21. The authors thank the support from the SEED group of USTH.

References

1. I. Anastopoulos et al., J. Mol. Liq., 221, 954 (2016).
2. I.M. Ali et al., Int. J. Environ. Anal. Chem., 103, 3648 (2023).
3. F. Granados-Correa et al., J. Chem., 2013, 751696 (2013).
4. S. Pai et al., J. Water Process Eng., 38, 101574 (2020).
5. J.F. Cawthray et al., Inorg. Chem., 54, 1440 (2015).
6. P.T. Nguyen et al., J. Chem., 2020, e6527197 (2020).
7. N.T. Phuong et al., Water. Air. Soil Pollut., 234, 550 (2023).

ĐÁNH GIÁ ẢNH HƯỞNG CỦA SỢI NANOCELLULOSE ĐẾN VẬT LIỆU POLYURETHANE NANOCOMPOSITE

Nguyễn Tuấn An*, Trần Quốc Đoàn, Nguyễn Hoàng Minh Phương, Trần Văn Lâm, Nguyễn Minh Toàn, Phạm Huy Lâm, Hoàng Thị Đông Quỳ

Khoa Khoa học và Công nghệ Vật liệu, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh

*Email: ntuan@hcmus.edu.vn

Tóm tắt:

Trong bối cảnh cấp bách về nhu cầu phát triển quy trình sản xuất vật liệu có hàm lượng sinh học cao hướng đến xu hướng phát triển xanh, bền vững, và tuần hoàn ngày càng được quan tâm, việc hạn chế tác động tiêu cực của vật liệu có nguồn gốc từ dầu mỏ lên hệ sinh thái đã trở thành ưu tiên hàng đầu. Nghiên cứu này giới thiệu một loại vật liệu bio-polyurethane (BPU) nanocomposite xốp, nổi bật với hàm lượng sinh học cao, được chế tạo hoàn toàn từ bio-polyol và sợi nanocellulose (CNF). Bio-polyol và CNF đều được chiết xuất từ nguồn vật liệu sinh khối - bột tre, một giải pháp bền vững nhằm giảm thiểu sự phụ thuộc vào các vật liệu có nguồn gốc từ dầu mỏ. Nghiên cứu đi sâu vào việc phân tích tác động của CNF lên các đặc tính hóa lý, cơ lý và khả năng chống cháy của vật liệu trên nền BPU. Vật liệu BPU nanocomposite hứa hẹn tiềm năng ứng dụng trong lĩnh vực cách nhiệt cho vật liệu xây dựng sinh học, hướng tới một tương lai bền vững với lượng khí thải carbon thấp và nền kinh tế tuần hoàn.

Từ khóa: Bio-polyurethane nanocomposite, sợi nanocellulose, khả năng chống cháy.

GIỚI THIỆU

Trong vài thập kỷ trở lại đây, vật liệu polyurethane (PU) là một trong những loại polymer linh hoạt nhất, được áp dụng trong nhiều lĩnh vực liên quan đến vật liệu polymer/polymer compoiste/polymer nanocomposte bởi các tính chất ưu việt như tuổi thọ, tính cách âm, cách nhiệt và là loại vật liệu siêu nhẹ. Trong đó PU xốp (PUf) chiếm khoảng 67 % tổng sản lượng PU được sản xuất trên toàn cầu. Thị trường PUf được định giá 43,7 tỷ USD vào năm 2023, và dự kiến tốc độ tăng trưởng hằng năm là 7,8 % tính từ năm 2024-2030 [1].

Tuy nhiện, quá trình sản xuất PUf trong công nghiệp phụ thuộc quá nhiều vào các hóa chất có nguồn gốc từ dầu mỏ. Ngày nay, các vấn đề liên quan đến việc khai thác quá mức dẫn đến cạn kiệt nguyên liệu hóa thạch, các vấn đề về môi trường và con người, đã và đang được các nhà khoa học trên toàn thế giới đưa lên bàn cân cân nhắc, điều này đã kích hoạt các nỗ lực để tìm các nguồn nhiên liệu mới để thay thế. Vì thế, PU từ nguồn sinh khối (BPU) đang trở thành một trong những đề tài nghiên cứu đang thu hút được nhiều sự quan tâm trên thế giới, với nguồn sinh khối lignocellulose được coi là nguồn tài nguyên tái tạo và dồi dào.

Các công trình nghiên cứu sơ khởi về vật liệu BPU với bio-polyol có nguồn gốc từ vật liệu sinh khối ghi nhận độ bền cơ lý của BPU kém hơn so với PU có nguồn gốc hóa dầu [2]. Mặc khác, các phụ phẩm từ quá trình chuyển hóa vật liệu sinh khối đang bị lãng phí, đây là nguồn nguyên liệu tuyệt vời để tổng hợp nên vật liệu mới, cải thiện các khuyết điểm của BPU. Dựa trên những điều đó, trong bài luận này, chúng tôi đã tiến hành nghiên cứu, tổng hợp nên pha gia cường nanocellulose từ phụ phẩm hóa lỏng tre, gia cường vào pha nền BPU để khảo sát sự thay đổi về hình thái cấu trúc cũng như các tính chất hóa lý, cơ lý, tính chất nhiệt và khả năng chống cháy của BPU nanocomposite.

THỰC NGHIỆM

Hóa chất: Tre luồng được lấy từ Bình Định, Việt Nam. Diethylene glycol (DEG, Malaysia). Acid sulfuric và methanol (Xilong, Trung Quốc). Sodium hydroxide (NaOH, Guangdong Guanghua Sci-Tech Co). Dung dịch sodium hypochlorite (NaClO, 10 wt%, Vicaco). Methylene diphenyl diisocyanate (MDI, Dow Chemical, Trung Quốc). Silicone oil (99 %, BYK). Dibutyltin dilaurate (DBDL, 99 %, BYK) và triethanolamine (TEOA, 99 %, Đức).

Hóa lỏng tre tổng hợp bio-polyol

Một hệ phản ứng bao gồm DEG, H_2SO_4, và bột tre được cho vào erlen, sau đó được siêu âm ở nhiệt độ phòng trong 15 phút. Bình hỗn hợp sau đó được tiến hành hóa lỏng trong lò vi sóng trong 8 phút. Phản ứng kết thúc, hỗn hợp được đem ra khỏi lò vi sóng, làm nguội đến nhiệt độ phòng. Sau đó, methanol

được thêm vào và tiến hành khuấy trong 4 giờ. Sau khi kết thúc, bình hỗn hợp được siêu âm trong 15 phút ở nhiệt độ phòng trước khi tiến hành lọc ở áp suất thấp để tách thành 2 phần rắn và lỏng. Phần cặn rắn hóa lỏng (LR) trên giấy lọc được đem sấy ở 65 °C đến khối lượng không đổi. Phần lỏng được ly tâm trong 5 phút với tốc độ 5000 rpm để loại bỏ phần kết tủa. Sau đó, tiến hành loại bỏ methanol ở 65-70 °C để thu được bio-polyol (BP).

Tổng hợp sợi nanocellulose (CNF)

100 mL dung dịch NaClO 1 % được thêm vào 1 g LR, phản ứng tẩy trắng diễn ra ở 75 °C trong 2,5 giờ. Quá trình tẩy trắng được lặp lại cho đến khi dung dịch tẩy trở nên không màu. Sau khi tẩy trắng, huyền phù được ly tâm trong 5 phút với tốc độ 5500 rpm để thu lại phần kết tủa. Phần kết tủa được rửa lại với nước cho đến khi pH trung tính. Sau đó, 30 mL dung dịch NaOH 2 % được cho vào phần kết tủa đã được làm sạch, phản ứng diễn trong 1 giờ ở 75 °C. Phản ứng kết thúc, huyền phù được ly tâm trong 5 phút với tốc độ 5500 rpm để thu lại phần kết tủa. Phần kết tủa được rửa lại với nước cho đến khi pH trung tính. Sản phẩm sau khi tinh chế về mặt hóa lỏng được phân tán trong nước cất, tiến hành siêu âm. CNF được tạo ra từ quá trình siêu âm, tiến hành ly tâm trong 10 phút với tốc độ 5500 rpm và sau đó sấy khô.

Tổng hợp vật liệu BPU nanocomposite

Vật liệu PU nanocomposite được tổng hợp bằng phương pháp one shot. Đầu tiên, cho BP và các phụ gia vào cốc kim loại (Nước-0,25 php; Silicone-4 php; DBDL-0,5 php; TEOA-0,125 php), khuấy liên tục ở tốc độ 1000 rpm trong 5 phút để phân tán các thành phần. Tiếp theo, CNF (1-6 php) được cho vào cốc và khuấy liên tục ở tốc độ 1000 rpm trong 10 phút. Sau đó, MDI (theo tỉ lệ 2,5/1 g/g so với BP) được nhanh chóng cho vào cốc và khuấy đều trong 2 phút ở tốc độ 1000 vòng/phút. Tiếp theo, hỗn hợp được rót nhanh vào khuôn giấy (150 mm × 150 mm × 70 mm) và để nở tự do. Các mẫu được ký hiệu theo nguyên tắc BPUCx, trong đó x biểu thị hàm lượng CNF sử dụng.

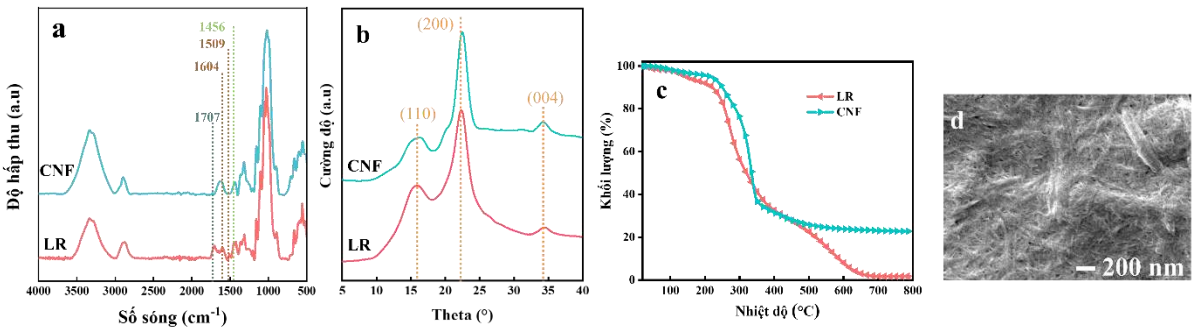
KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Đặc điểm của CNF

Phổ FTIR của LR xuất hiện các mũi đặc trưng tại 1707 cm^{-1} (C=O của nhóm ester), 1604 cm^{-1} và 1509 cm^{-1} (C-C vòng thơm của lignin), 1456 cm^{-1} (C-H trên vòng benzen) và 1026 cm^{-1} (C-O trong hemicellulose và cellulose). Tuy nhiên, các mũi này hoàn toàn biến mất trên phổ của CNF, cho thấy quá trình xử lý đã loại bỏ hiệu quả lignin và hemicellulose (Hình 1a). Kết quả này phù hợp với giản đồ XRD, trong đó cả LR và CNF đều xuất hiện các đỉnh kết tinh điển hình của cellulose I tại $2\theta \approx 16°$, 22° và 34° tương ứng với các mặt mạng (110), (200) và (004), nhưng chỉ số kết tinh tăng đáng kể từ 60,8 % (LR) lên 80,9 % (CNF) (Hình 1b). Sự gia tăng độ kết tinh này có thể được giải thích là do sự loại bỏ các thành phần vô định hình như lignin và hemicellulose, từ đó làm lộ rõ hơn các vùng tinh thể trong cấu trúc cellulose. Chỉ số kết tinh của các mẫu được xác định theo công thức (1):

$$\text{CrI (\%)} = \frac{I_{002} - I_{am}}{I_{002}} . 100 \qquad (1)$$

trong đó: I_{002} là cường độ của mạng tinh thể (200) tại $2\theta = 22°$, I_{am} là cường độ của vùng vô định hình tại $2\theta = 18°$ [3].



Hình 1: Phổ FT-IR (a), giản đồ XRD (b), đường cong TGA (c) của cặn rắn hóa lỏng và CNF, ảnh FE-SEM của CNF (d)

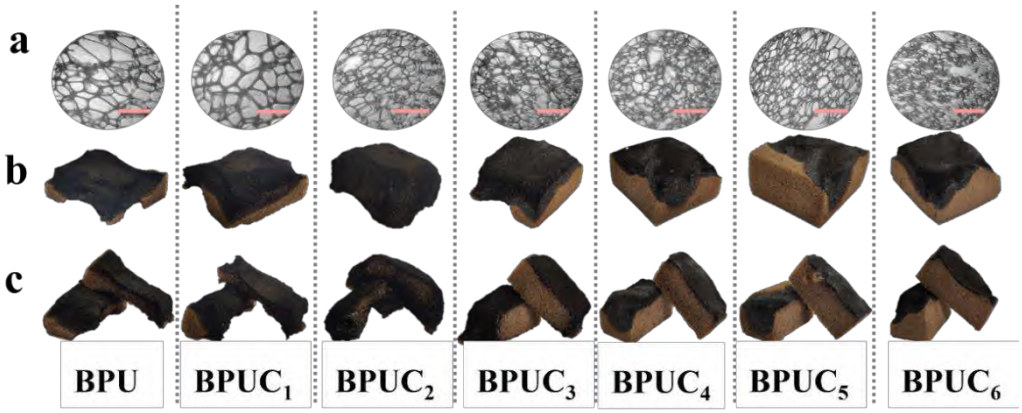
Hình 1b thể hiện đường cong TGA của LR và CNF với các giai đoạn phân hủy nhiệt đặc trưng. Trong cả hai mẫu, giai đoạn đầu từ nhiệt độ phòng đến khoảng 200 °C ghi nhận sự mất khối lượng 4-8 %, chủ yếu do sự bay hơi ẩm và các hợp chất có khối lượng phân tử thấp. Đối với LR, giai đoạn phân hủy mạnh nhất diễn ra trong khoảng 220-443 °C với mức mất khối lượng 64,7 % và tốc độ phân hủy cực

đại tại 270 °C, phản ánh sự phân hủy của hemicellulose và cellulose. Giai đoạn thứ hai của LR diễn ra từ 443-700 °C với tốc độ phân hủy cực đại tại 556 °C, chủ yếu liên quan đến sự phân hủy lignin và phần cặn rắn còn lại, để lại lượng than khoảng 1,8 %. Ngược lại, CNF cho thấy sự phân hủy tập trung trong khoảng 240-500 °C, với mức mất khối lượng 72,3 % và tốc độ phân hủy cực đại tại 335 °C. Do hemicellulose kém bền nhiệt đã bị loại bỏ trong quá trình xử lý hóa học, CNF bắt đầu phân hủy ở nhiệt độ cao hơn so với LR, đồng thời hình thành một lớp than bền nhiệt với lượng cặn cuối cùng khoảng 23,9 %.

Quan sát FE-SEM khẳng định sau quá trình xử lý hóa - cơ học, CNF đã hình thành các sợi nano với đường kính trung bình khoảng 15 nm (Hình 1d).

Sự thay đổi về cấu trúc BPU khi gia cường CNF

Trong nghiên cứu này, BPU được sử dụng làm mẫu tham chiếu. Sự thay đổi cấu trúc lỗ xốp khi có mặt CNF được thể hiện ở Hình 2a. Ở mẫu BPUC1, sự khác biệt so với mẫu tham chiếu là không đáng kể do hàm lượng gia cường thấp, nên vai trò của pha gia cường chưa rõ rệt. Khi tăng hàm lượng gia cường lên 2 php, kích thước lỗ xốp giảm và khi cháy tạo ra lượng than nhiều hơn so với mẫu BPU (Hình 2b, c). Tiếp tục tăng hàm lượng CNF cho thấy kích thước lỗ xốp có xu hướng nhỏ hơn và đồng đều hơn. Tuy nhiên, ở 6 php, kích thước lỗ xốp lại tăng nhẹ kèm theo sự biến dạng hình dạng lỗ. Kết quả cho thấy hàm lượng gia cường 5 php là tối ưu.

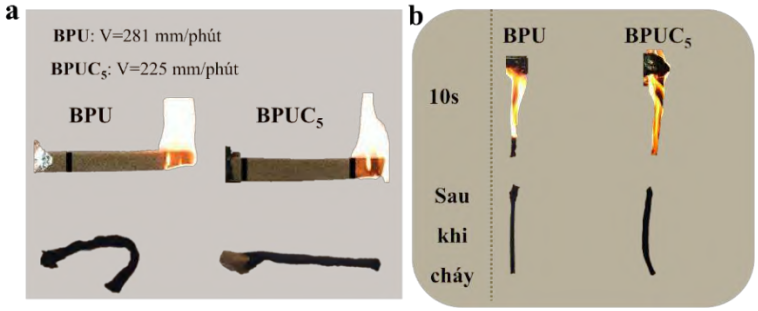


Hình 2: Ảnh (a) OM (1mm), (b) đốt khối, (c) cắt ngang của các mẫu BPU nanocomposite

Khả năng chống cháy của các mẫu

Để đánh giá khả năng chống cháy của các vật liệu, phương pháp UL94 đã được áp dụng.

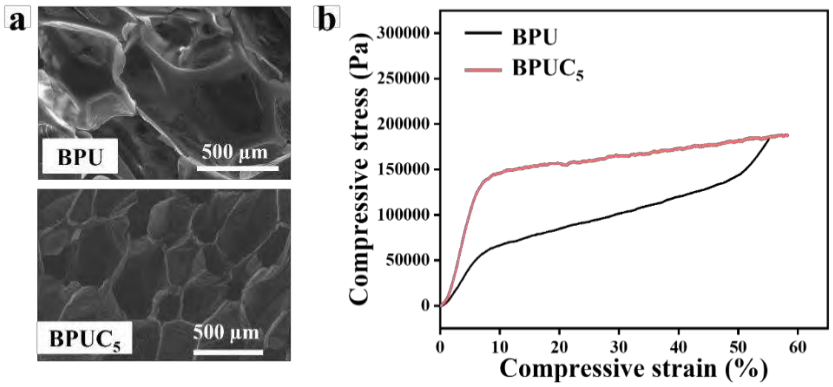
Mặc dù cả hai mẫu trong phép thử UL94-HB đều không đạt yêu cầu, kết quả vẫn cho thấy vai trò của CNF trong pha nền BPU. Cụ thể, sau 5 s, ngọn lửa đã chạm đến vạch 25 mm nhưng vận tốc cháy của mẫu BPU/CNF giảm từ 281 xuống 225 mm/phút so với mẫu BPU (**Hình 3a**). Như đã đề cập, việc bổ sung pha gia cường giúp giảm kích thước lỗ xốp, từ đó làm giảm lượng không khí chứa bên trong - nguồn cung cấp cho quá trình cháy - dẫn đến tốc độ cháy chậm hơn. Kết quả thử nghiệm UL94-V cho thấy sự khác biệt không đáng kể giữa các mẫu. Khi ngọn lửa tiếp xúc, mẫu nhanh chóng bùng cháy mạnh, táp vào giá giữ mẫu và tạo ra nhiều khói, sau đó bị cháy rụi. Tuy nhiên, mẫu $BPUC_5$ vẫn duy trì được hình dạng ban đầu sau khi cháy (**Hình 3b**). Tuy nhiên cả hai mẫu đều không đạt trong thử nghiệm UL94-V.



Hình 3: Kiểm tra khả năng chống cháy theo tiêu chuẩn UL-94 HB (a) và UL-94 V (b) của BPU và BPU nanocomposite

Hình thái học và tính chất cơ lý của các mẫu BPU

Khi bổ sung pha gia cường độ nhớt của polyol tăng lên làm cho phản ứng tạo lỗ xốp giảm, dẫn đến cấu trúc lỗ xốp được tạo thành nhỏ và đồng đều nhau hơn (**Hình 4a**). Ở 10 % độ biến dạng, yếu tố ảnh hưởng tới tính cơ học ở vùng này là tính ổn định của lỗ xốp và tính cứng của các vách xốp sẽ hấp thu lực hiệu quả và cải thiện độ bền của mẫu nén. Từ **Hình 4b** có thể nhận thấy khi bổ sung vật liệu gia cường, mẫu BPU (70 kPa) có xu hướng tăng độ bền nén. Khi có mặt của pha gia cường, độ bền nén tăng lên 157 kPa, chủ yếu do pha gia cường có kích thước nhỏ nên dễ dàng phân tán trong nhựa nền, điều này phụ hợp với kết quả nghiên cứu của tác giả X. Zhou và cộng sự [4]. Bên cạnh đó, các nhóm hydoxyl tham gia phản ứng với nhóm isocyante góp phần làm tăng số lượng liên kết ngang trong mạng không gian ba chiều, từ đó làm tăng diện tích chống đỡ ngoại lực của thành lỗ xốp. Ngoài ra, các tương tác giữa CNF và phân đoạn cứng của PU (urethane và ure) cũng góp phần củng cố thành lỗ xốp.



Hình 4: Ảnh SEM (a) và đường cong ứng suất biến dạng (b) của BPU và BPU nanocomposite

KẾT LUẬN

Xốp BPU nanocomposite từ 100 % bio-polyol và 5 php CNF có cấu trúc lỗ xốp nhỏ, đồng đều, độ bền nén tăng từ 70 lên 157 kPa và tốc độ cháy giảm từ 281 xuống 225 mm/phút. Sự cải thiện này bắt nguồn từ khả năng phân tán tốt của pha gia cường, giúp tăng mật độ liên kết ngang và củng cố vách xốp, qua đó nâng cao đồng thời cơ tính và khả năng chống cháy. Kết quả này là tiền đề cho các nghiên cứu phát triển vật liệu theo hướng xanh và bền vững.

Lời cảm ơn: Tác giả Nguyễn Tuấn An được tài trợ bởi Chương trình học bổng đào tạo thạc sĩ, tiến sĩ trong nước của Quỹ Đổi mới sáng tạo Vingroup (VINIF), mã số VINIF.2024.ThS.62.

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh (VNU-HCM) theo mã số 562-2024-18-01.

Tài liệu tham khảo

1. Grand View Research, Inc., Polyurethane Foam Market, (2025).
2. T.A. Nguyen et al., Journal of Environmental Chemical Engineering, 11,2, 109605 (2023).
3. A.D. French, Cellulose, 21, 885-896 (2014).
4. C.X. Huang et al., Materials & Design, 138, 11-20 (2018).

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO HỆ VẬT LIỆU NANO KHÁNG SINH TiO_2-Ag-ERYTHROMYCIN

Phan Kế Sơn[1], Mai Thị Thu Trang[1], Lê Thị Thu Hương[1,2], Lê Thị Thuỳ Linh[1], Nguyễn Khánh Thơ[1], Nguyễn Thị Diệp[3], Hà Phương Thư[1,*]

[1]Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, Số 18 Hoàng Quốc Việt, Nghĩa Đô, Hà Nội
[2]Học viện Nông nghiệp Việt Nam, Số 1 Trâu Quỳ, Gia Lâm, Hà Nội
[3]Viện Hoá học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, Số 18 Hoàng Quốc Việt, Nghĩa Đô, Hà Nội

*Email: haphuongthu74@gmail.com/thuhp@ims.vast.ac.vn

Tóm tắt:

Ngày nay, sự gia tăng các chủng vi khuẩn kháng thuốc đã đặt ra nhu cầu cấp thiết về phát triển các vật liệu kháng khuẩn mới và có hiệu quả cao. Trong nghiên cứu này, hệ vật liệu nano TiO_2-Ag-Erythromycin đã được tổng hợp thành công thông qua phương pháp khử hóa học trong môi trường nước. Cấu trúc và tính chất của vật liệu được đặc trưng hóa toàn diện bằng các phương pháp hóa lý hiện đại. Kết quả FTIR khẳng định sự liên kết thành công giữa các thành phần thông qua các dải hấp thụ đặc trưng của nhóm chức -OH, -NH, C=O và liên kết Ti-O. Phân tích XRD xác nhận cấu trúc tinh thể của TiO_2 tồn tại ở pha anatase. Hình thái học FESEM cho thấy các tiểu phân nano có kích thước đồng đều trong khoảng 100-150 nm. Sự có mặt của các nguyên tố chính đã được xác nhận qua phổ EDX, với hàm lượng Ag và TiO_2 được định lượng chính xác bằng phương pháp ICP-MS, lần lượt đạt 252,4±25,3 ppm và 2082,8±59,5 ppm. Vật liệu thể hiện độ ổn định phân tán cao trong dung dịch với kích thước thủy động khoảng 200 nm và chỉ số đa phân tán hẹp (PDI = 0,012). Những kết quả này cho thấy hệ vật liệu nano TiO_2-Ag-Erythromycin có tiềm năng lớn cho các ứng dụng trong y sinh và xử lý môi trường.

Từ khóa: TiO_2, Ag, Erythromycin, hệ vật liệu nano.

GIỚI THIỆU

Sự gia tăng nhanh chóng của các chủng vi khuẩn kháng kháng sinh đang là một thách thức y tế toàn cầu nghiêm trọng, đặt ra yêu cầu cấp thiết về việc phát triển các phương pháp và vật liệu kháng khuẩn mới, hiệu quả và bền vững. Trong bối cảnh đó, các vật liệu nano y sinh đã nổi lên như một giải pháp đầy hứa hẹn nhờ khả năng tương tác ở cấp độ phân tử và tế bào với vi sinh vật [1].

Titanium dioxide (TiO_2) là một vật liệu bán dẫn đã được chứng minh có hoạt tính quang xúc tác và kháng khuẩn mạnh mẽ [2]. Đặc biệt, dạng anatase của TiO_2 được biết đến với khả năng tạo ra các gốc oxy hóa mạnh dưới tác động của ánh sáng, có thể phân hủy màng tế bào vi khuẩn và vô hiệu hóa các thành phần nội bào [3]. Tuy nhiên, một hạn chế chính của TiO_2 là vùng cấm năng lượng lớn, khiến nó chỉ hấp thụ hiệu quả bức xạ tử ngoại (UV). Điều này giới hạn khả năng hoạt động của nó dưới ánh sáng khả kiến hoặc ánh sáng tự nhiên trong các ứng dụng thực tế.

Để khắc phục nhược điểm này và nâng cao hơn nữa hiệu quả kháng khuẩn, các chiến lược biến tính TiO_2 đã được nghiên cứu rộng rãi. Một trong những phương pháp hiệu quả nhất là kết hợp TiO_2 với các kim loại quý như bạc (Ag) [4]. Bạc, đặc biệt dưới dạng các hạt nano bạc (AgNPs), sở hữu phổ kháng khuẩn rộng, có thể tiêu diệt nhiều loại vi khuẩn, nấm và virus ngay cả ở nồng độ thấp. Cơ chế kháng khuẩn của AgNPs bao gồm: (i) Giải phóng ion Ag^+ làm biến đổi cấu trúc và chức năng của màng tế bào, (ii) Gây tổn thương DNA, (iii) Ức chế enzyme hô hấp; (iv) Tạo ra stress oxy hóa [5]. Khi kết hợp với TiO_2, AgNPs không chỉ cải thiện khả năng hấp thụ ánh sáng của vật liệu (do hiệu ứng SPR - Surface Plasmon Resonance) mà còn tạo ra hiệu ứng cộng hưởng, giúp tăng cường khả năng sinh ra các loại oxy hóa và hoạt tính diệt khuẩn [6].

Bên cạnh đó, erythromycin là một kháng sinh thuộc nhóm macrolide, có phổ tác dụng rộng, đặc biệt hiệu quả đối với vi khuẩn Gram dương và một số vi khuẩn Gram âm [7]. Việc tích hợp erythromycin vào hệ vật liệu nano TiO_2-Ag không chỉ giúp tăng cường hoạt tính kháng khuẩn theo cơ chế hiệp đồng giữa AgNPs, TiO_2 và erythromycin mà còn có thể định hướng hoạt tính lên các chủng vi khuẩn mục tiêu, giảm thiểu nguy cơ kháng thuốc và tăng cường hiệu quả điều trị.

Với sự kết hợp của ba thành phần có khả năng kháng khuẩn mạnh mẽ là TiO_2 (với đặc tính quang xúc tác), AgNPs (với khả năng diệt khuẩn đa cơ

chế) và erythromycin (một kháng sinh phổ rộng), hệ vật liệu nano TiO_2-Ag-Erythromycin được kỳ vọng sẽ mang lại hiệu quả kháng khuẩn vượt trội so với từng thành phần riêng lẻ. Nghiên cứu này tập trung vào việc tổng hợp và đặc trưng hóa hệ vật liệu nano TiO_2-Ag-Erythromycin, mở ra tiềm năng ứng dụng rộng rãi trong các lĩnh vực như băng gạc y tế, vật liệu phủ bề mặt kháng khuẩn, hoặc các hệ thống phân phối thuốc kháng sinh tiên tiến.

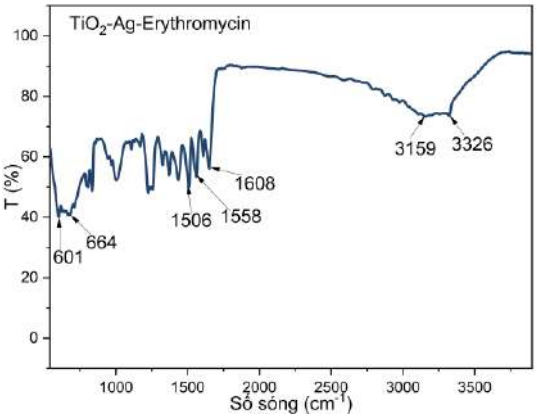
THỰC NGHIỆM

Tổng hợp hệ vật liệu nano TiO_2-Ag-Erythromycin

Hệ Alginate-AgNPs được tạo bằng cách hòa tan 0,1 g Alginate (Sigma-Aldrich) trong 20 mL nước cất và khuấy từ mạnh trong 2 giờ ở nhiệt độ phòng. Dung dịch $AgNO_3$ 0,01 M (Merck) được nhỏ giọt vào dung dịch alginate đồng thời khuấy mạnh trong 45 phút để tạo dung dịch $AgNO_3$/Alginate. Sau đó, 0,15 g $NaBH_4$ được hòa tan trong 20 mL nước và thêm nhanh vào hỗn hợp trên để khử ion Ag^+, thu được hệ Alg/AgNPs. Bột nano TiO_2 P25 (Merck) được phân tán trong nước cất với nồng độ 2 g/L và khuấy trong 2 giờ không gia nhiệt để tạo huyền phù. Dung dịch Alg/AgNPs được phối trộn với huyền phù TiO_2 theo phương pháp ex-situ, tiếp tục khuấy 2 giờ để thu được vật liệu tổ hợp Alg/AgNPs-TiO_2. Dung dịch Alginate (5 mg/mL) được hoạt hóa với 1-ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimide (EDC) và N-hydroxysuccinimide (NHS) (Sigma-Aldrich, với tỷ lệ khối lượng 1,5:1) trong 1 giờ ở nhiệt độ phòng. Erythromycin được hòa tan trong nước (2 g/L) và thêm từ từ vào dung dịch Alginate hoạt hóa, sau đó bổ sung vài giọt ethylenediamine (EDA) (Merck) và khuấy thêm 1 giờ để thu được dung dịch Alg-Erythromycin. Cuối cùng, dung dịch này được phối trộn vào hệ Alg/AgNPs-TiO_2 và khuấy liên tục trong 24 giờ ở nhiệt độ phòng. Quy trình được lặp lại ba lần để đảm bảo độ chính xác.

Đặc trưng cấu trúc và tính chất vật lý. Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FT-IR) được sử dụng để nghiên cứu cấu trúc hóa học của hệ vật liệu (Shimadzu, 400-4000 cm^{-1}). Hình thái học và phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX) được quan sát bằng kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FESEM, Hitachi S-4800). Kích thước hydrodynamic trong nước được đo bằng phương pháp tán xạ ánh sáng động (DLS, Malvern Nano-ZS ZEN 3600). Cấu trúc tinh thể được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD, SIEMENS D5000). Hàm lượng TiO_2 và Ag được xác định bằng phương pháp ICP-MS (ICP Mass Spectrometer, Nexion 2000, PerkinElmer, USA).

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

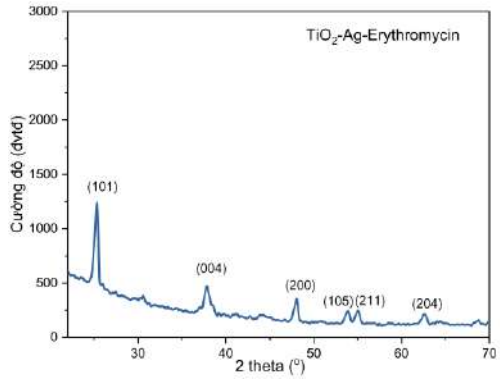


Hình 1: Phổ FTIR của hệ vật liệu nano TiO_2-Ag-Erythromycin

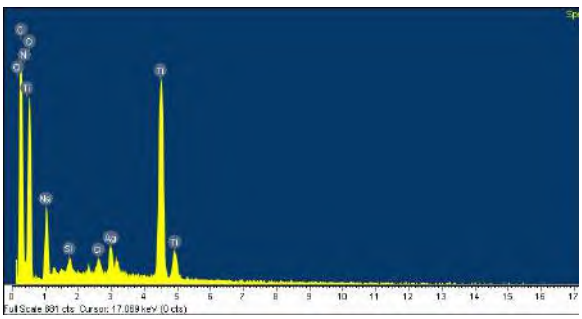
Kết quả phân tích phổ FTIR của hệ vật liệu nano TiO_2-Ag-Erythromycin được trình bày ở Hình 1. Các đỉnh hấp thụ xuất hiện tại vị trí 3326 cm^{-1} và 3159 cm^{-1} tương ứng với dao động hóa trị của nhóm hydroxyl (-OH) và nhóm amine (-NH) trong phân tử Erythromycin. Các đỉnh tại 1608 cm^{-1}, 1558 cm^{-1} và 1506 cm^{-1} thể hiện dao động C=C hoặc dao động của nhóm carbonyl (C=O) trong liên kết amide, đặc trưng cho Erythromycin. Vùng dưới 1000 cm^{-1}, đặc biệt tại khoảng 664 cm^{-1} đến 601 cm^{-1}, cho thấy sự hiện diện của liên kết Ti-O, phản ánh sự tương tác giữa AgNPs, TiO_2 và alginate trong hệ TiO_2-Ag-Erythromycin. Sự hiện diện của các dải hấp thụ đặc trưng cho nhóm chức của Erythromycin, liên kết Ti-O, cũng như các dải có thể liên quan đến Ag-O (mặc dù không được nêu rõ vị trí cụ thể) khẳng định sự liên kết bền vững giữa erythromycin, Ag và TiO_2. Johnson và cộng sự (2019) đã ghi nhận các đỉnh tương tự trong phân tích quang phổ của phân tử kháng sinh [8]. Nghiên cứu của Lee và cộng sự (2021) cũng cho thấy liên kết Ti-O được thể hiện rõ ràng trong vật liệu nanocomposite TiO_2, cho thấy sự tương tác mạnh mẽ giữa kháng sinh và các hạt nano bạc trên nền TiO_2 [9].

Giản đồ nhiễu xạ tia X (Hình 2) của vật liệu nano composite TiO_2-Ag-Erythromycin đã khẳng định sự hình thành thành công của cấu trúc vật liệu mong muốn. Các đỉnh nhiễu xạ chính được ghi nhận tại các góc 2θ khoảng 25,4°, 37,9°, 48,1°, 53,9°, 55,2°, và 62,8°, tương ứng với các mặt tinh thể (101), (004), (200), (105), (211), và (204) của pha tinh thể anatase của TiO_2 (JCPDS No. 21-1272). Trong đó, đỉnh (101) tại 25.4° có cường độ mạnh và sắc nét nhất, cho thấy TiO_2 pha anatase là thành phần tinh thể chủ đạo trong vật liệu. Không có đỉnh nhiễu xạ đặc trưng rõ rệt nào của bạc kim loại (Ag) được

quan sát, điều này có thể được lý giải do nồng độ Ag thấp, kích thước hạt nano quá nhỏ (< 5 nm) hoặc do các hạt bạc được phân tán tốt trên bề mặt TiO_2, dẫn đến tín hiệu nhiễu xạ yếu và bị chìm vào tín hiệu nền. Sự có mặt của thành phần hữu cơ Erythromycin được thể hiện gián tiếp qua việc tín hiệu nền (background) của phổ đồ khá cao và có dạng một dải rộng, đây là đặc trưng của các hợp chất có cấu trúc vô định hình [10, 11]. Thêm vào đó, độ rộng đáng kể của tất cả các đỉnh nhiễu xạ (peak broadening) là một minh chứng rõ ràng cho thấy vật liệu được tổng hợp có kích thước tinh thể cỡ nanomet. Như vậy, kết quả XRD đã xác nhận việc tổng hợp thành công vật liệu composite nano với nền là TiO_2 pha anatase, có sự hiện diện của thành phần vô định hình Erythromycin và kích thước tinh thể ở thang đo nanomet.



Hình 2: Phổ XRD của hệ vật liệu nano TiO_2-Ag-Erythromycin



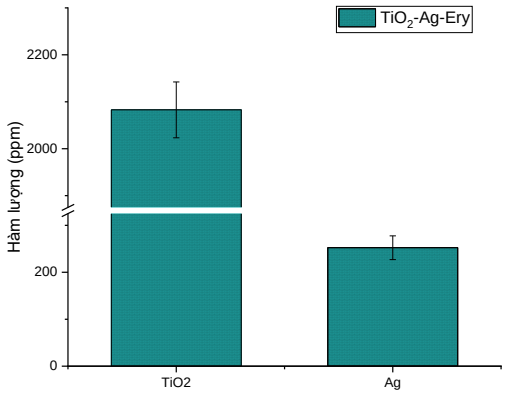
Hình 3: Kết quả phân tích EDX của hệ vật liệu nano TiO_2-Ag-Erythromycin

Kết quả phân tích EDX và định lượng nguyên tố của hệ vật liệu nano TiO_2-Ag-Erythromycin (Hình 3 và Bảng 1) cho thấy trong hệ vật liệu thu được có chứa các nguyên tố chính bao gồm C, O, N, Ti, Na và Ag. Ti, O và Ag là các nguyên tố cấu thành chính của sản phẩm. Trong đó, Ti, O và Ag là ba nguyên tố chính trong sản phẩm. Bên cạnh đó, nguyên tố C và Na là thành phần trong alginate và nguyên tố N có nguồn gốc từ các kháng sinh Erythromycin và các chất liên kết như EDC và NHS. Mặc dù có thể quan sát sự xuất hiện của một lượng nhỏ Si và Cl, điều này có thể do bệ đặt mẫu hoặc các yếu tố môi trường trong quá trình đo EDX. Các kết quả trên đã chứng tỏ sản phẩm thu được có độ tinh khiết cao.

Bảng 1: Kết quả định lượng nguyên tố của hệ vật liệu nano TiO_2-Ag-Erythromycin

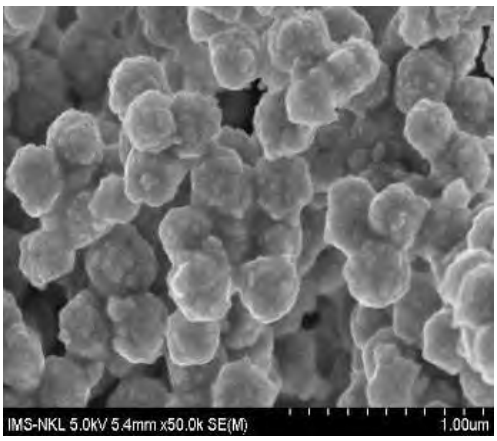
Nguyên tố	Khối lượng (%)	Nguyên tử (%)
C K	26,28	34,34
N K	19,20	21,51
O K	38,74	38,00
Na K	3,46	2,36
Si K	0,30	0,17
Cl K	0,32	0,14
Ti K	9,68	3,17
Ag L	2,02	0,29
Totals	100,00	

Hàm lượng TiO_2 và Ag của hệ vật liệu nano TiO_2-Ag-Erythromycin (Hình 4) được xác định bằng phương pháp ICP-MS và kết quả cho thấy hàm lượng TiO_2 là 2082,8±59,5 ppm, và hàm lượng Ag đạt 252,4±25,3 ppm.



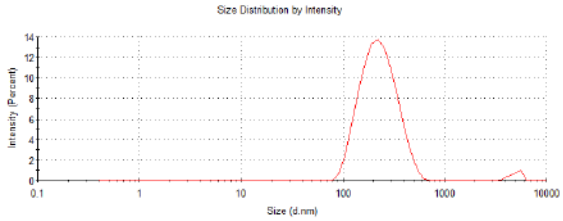
Hình 4: Hàm lượng TiO_2 và Ag của hệ vật liệu nano TiO_2-Ag-Erythromycin

Hình 5 hiển thị ảnh FESEM của hệ vật liệu nano TiO_2-Ag-Erythromycin. Qua quan sát, các tiểu phân tổng hợp có kích thước trung bình dao động trong khoảng 100-150 nm. Các hạt nano Ag có thể được quan sát thấy phân bố trên bề mặt của các tiểu phân TiO_2 này. Sự phân bố tương đối đồng đều của các hạt nano Ag trên nền TiO_2 cho thấy khả năng phân tán tốt, điều này rất quan trọng để tăng cường sự tương tác hiệu quả giữa vật liệu với môi trường xung quanh và tối ưu hóa các tính năng kháng khuẩn. Kích thước của các tiểu phân tổng hợp (100-150 nm) là một yếu tố quan trọng cần xem xét khi đánh giá tiềm năng ứng dụng của vật liệu nano trong y sinh. Kích thước này có thể ảnh hưởng đến khả năng hấp thụ, vận chuyển và tương tác với các tế bào vi khuẩn [1, 12].



Hình 5: Ảnh FESEM của hệ vật liệu nano TiO_2-Ag-Erythromycin

Kết quả phân tích kích thước thủy động bằng DLS cho thấy hệ có kích thước khoảng 200 nm (Hình 6). Kích thước này tương đối phù hợp với kích thước quan sát được từ ảnh FESEM. Chỉ số PDI = 0,012, là một giá trị khá nhỏ, cho thấy hệ có tính đồng nhất cao và có khả năng duy trì trạng thái phân tán ổn định trong thời gian dài.



Hình 6: Phân bố kích thước động DLS của hệ vật liệu nano TiO_2-Ag-Erythromycin

KẾT LUẬN

Nghiên cứu đã tổng hợp thành công hệ vật liệu nano composite TiO_2-Ag-Erythromycin bằng phương pháp hóa học hiệu quả. Các kết quả phân tích đã chứng minh một cách toàn diện các đặc tính ưu việt của vật liệu. Phổ FTIR xác nhận sự liên kết bền vững giữa kháng sinh Erythromycin, bạc và nền TiO_2. Phân tích XRD cho thấy thành phần nền TiO_2 tồn tại ở pha anatase có độ tinh thể cao. Sự hiện diện của bạc trong cấu trúc vật liệu được khẳng định chắc chắn thông qua phân tích nguyên tố EDX và được định lượng chính xác bằng ICP-MS với hàm lượng 252,4±25,3 ppm. Hình ảnh FESEM cho thấy vật liệu có cấu trúc nano đồng nhất với kích thước 100-150 nm, và kết quả DLS cũng cho thấy hệ có độ ổn định phân tán vượt trội (PDI = 0,012). Với những đặc tính cấu trúc và vật lý được kiểm soát tốt, hệ vật liệu nano TiO_2-Ag-Erythromycin cho thấy tiềm năng ứng dụng trong lĩnh vực y sinh, đặc biệt là trong việc phát triển các tác nhân kháng khuẩn thế hệ mới.

Lời cảm ơn: Công trình này được thực hiện với sự hỗ trợ về tài chính của Đề tài Quỹ Nafosted, mã số NCUD.02.2022.05 (PKS).

Tài liệu tham khảo

1. F. Kurul et al., Nanotechnol., 7, 100129 (2025).
2. N.H.M. Idris et al., J. Environ. Chem. Eng., 10,107549 (2022).
3. N. Niño-Martínez et al., Nanotechnology, 19, 065711 (2008).
4. G. Fu et al., J. Phys. Chem. B, 109, 8889-8898 (2005).
5. M. Fahim et al., JCIS Open, 16, 100125 (2024).
6. J. Keleher et al., World J. Microbiol. Biotechnol., 18, 133-139 (2002).
7. N. Tarannum et al., Food Control, 118, 107381 (2020).
8. A. Mansoori et al., Front. Agron., 2 (2020).
9. J.J. Ojeda and M. Dittrich, in Microbial Systems Biology: Methods and Protocols, ed. A. Navid, Humana Press, Totowa (2012).
10. A.Y. Vakhrushev et al., J. Porous Mater., 28, 1023-1030 (2021).
11. H. Chakhtouna et al., Environ. Sci. Pollut. Res., 28, 44638-44666 (2021).
12. U.E. Ewii et al., Nano TransMed, 4, 100083 (2025).

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO HỆ NANO QUANG ĐỘNG TRÊN NỀN Fe_3O_4 MANG CHẤT NHẠY QUANG PROTOPORPHYRIN IX BẰNG COPOLYMER PLA-TPGS

Trần Thị Hồng Thịnh[1], Phan Kế Sơn[1], Mai Thị Thu Trang[1], Lê Thị Thu Hương[1,2], Phạm Hồng Nam[1], Nguyễn Thị Hồng Ngọc[1], Đỗ Vân Khánh[1], Hà Phương Thư[1,*]

[1]Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, Số 18 Hoàng Quốc Việt, Nghĩa Đô, Hà Nội
[2]Học viện Nông nghiệp Việt Nam, Số 1 Trâu Quỳ, Gia Lâm, Hà Nội

*Email: haphuongthu74@gmail.com, thuhp@ims.vast.ac.vn

Tóm tắt:

Ung thư là một trong những nguyên nhân gây tử vong hàng đầu trên thế giới. Mặc dù đã có nhiều tiến bộ trong y học, tuy nhiên, việc điều trị ung thư vẫn đối mặt với nhiều thách thức lớn, đặc biệt là trong việc kiểm soát hiệu quả khối u đồng thời làm giảm tác dụng phụ nghiêm trọng cho bệnh nhân. Do vậy, nhờ khả năng tối ưu hóa vận chuyển và kiểm soát giải phóng thuốc, tăng hiệu quả điều trị và giảm thiểu độc tính với cơ thể, hệ dẫn thuốc nano đã mở ra một hướng đi đầy tiềm năng trong điều trị ung thư. Mục tiêu của nghiên cứu này là phát triển một hệ vật liệu nano đa chức năng, không chỉ chứa đồng thời các hạt Fe_3O_4 NPs và Protoporphyrin IX (PPIX) mà còn tích hợp chất phát quang gần hồng ngoại gần Cyanine 5.5 dựa trên copolymer poly(lactide)-tocopheryl polyethylene glycol 1000 succinate (PLA-TPGS). Cyanine 5.5 (Cy5.5) và PPIX được gắn vào bề mặt của Fe_3O_4-APTES qua liên kết hóa học NH-CO và PLA-TPGS được nạp vào bằng phương pháp bay hơi dung môi nhũ tương. Hệ dẫn thuốc nano đa chức năng này có kích thước < 200 nm và giá trị PDI < 0,3, tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình hấp thu và phân bố động học của thuốc. Đặc biệt, kết quả của thử nghiệm đốt nóng cảm ứng từ cho thấy, chỉ trong vài phút, các hạt nano từ (chứa 2 mg/mL Fe_3O_4) cho thấy khả năng sinh nhiệt nhanh với công suất tổn hao nội tại (ILP) tối đa là 8,4 nHm^2/kg ở 100 Oe, tương đương với các sản phẩm thương mại, cũng như khả năng đạt được nhiệt độ (40-43 ^oC) trong vùng điều trị ung thư nhanh trong vòng 200 giây. Qua đó, các kết quả đã chứng tỏ tiềm năng của hệ nano đa chức năng trong điều trị ung thư nhờ vào liệu pháp quang động.

Từ khóa: Fe_3O_4 NPs, Protoporphyrin IX, Cyanine 5.5, PLA-TPGS, hệ nano đa chức năng.

GIỚI THIỆU

Ung thư hiện nay tiếp tục là nguyên nhân hàng đầu gây tử vong toàn cầu, đòi hỏi những chiến lược điều trị mới mẻ và hiệu quả hơn [1]. Các phương pháp quen thuộc như phẫu thuật, xạ trị, hóa trị, liệu pháp nhắm đích, miễn dịch và hormone giúp kiểm soát khối u nhưng vẫn tồn tại nhiều hạn chế như không loại bỏ được hoàn toàn các tế bào di căn [2], gây tổn thương mô lành [3], tác dụng phụ như nôn, rụng tóc, suy giảm miễn dịch [4]. Chính vì vậy, việc tìm ra liệu pháp điều trị ung thư hiệu quả là nhu cầu cấp bách. Công nghệ nano mở ra triển vọng mới với các hạt nano kích thước 1-100 nm [5]. Nhờ cơ chế nhắm đích thụ động dựa trên hiệu ứng thấm và duy trì tăng cường (EPR), các hạt nano có thể làm tăng nồng độ thuốc mà không ảnh hưởng tế bào lành. Hệ vật liệu nano này với PLA tạo khung phân hủy sinh học ổn định [6], TPGS cải thiện tính tương thích và khả năng phân tán trong môi trường sinh học [7], còn hạt Fe_3O_4 cho phép dẫn thuốc có định hướng và hỗ trợ chụp MRI nhờ tính từ [8]. Ngoài ra, hệ còn chứa Cy5.5 nhằm cung cấp tín hiệu huỳnh quang hồng ngoại gần để theo dõi động học phân bố [9] và PPIX là chất cảm quang hiệu quả trong liệu pháp quang động (PDT) [10]. Khi chiếu sáng, PPIX sinh ra các gốc oxy hoạt động (ROS), gây tổn thương màng và DNA của tế bào ung thư, đồng thời thúc đẩy quá trình apoptosis. Vì vậy, trong nghiên cứu này, hệ vật liệu nano Fe_3O_4-PLA-TPGS-Cy5.5-PPIX đã được tổng hợp và bước đầu đánh giá tính chất đặc trưng của hệ.

THỰC NGHIỆM

Tổng hợp hạt nano đa chức năng

Copolyme PLA-TPGS được tổng hợp bằng trùng hợp mở vòng giữa lactide và TPGS (tỉ lệ 1:1, Sigma-Aldrich) với xúc tác stannous octoate (Merck) [11]. Hỗn hợp lactide/TPGS được hòa tan trong toluene, khuấy dưới khí N_2, sau đó bổ sung stannous octoate và phản ứng ở 145 °C trong 16 giờ. Sản phẩm được loại dung môi, hòa tan trong DCM và kết tủa bằng methanol lạnh, lọc và sấy chân không để thu copolyme. Hạt Fe_3O_4 được tổng hợp theo phương pháp kết tủa Massart (1981) [12] bằng phản ứng giữa $FeCl_3.6H_2O$ và $FeCl_2.4H_2O$ trong môi trường HCl 2 M, thêm NH_4OH 2 M dưới khí N_2

ở 70 °C. Sản phẩm màu đen thu được, rửa đến pH trung tính, sau đó chức năng hóa bằng APTES (Merck) hồi lưu 60 °C trong 3 giờ để tăng tính ổn định. Fe_3O_4-PpIX được điều chế bằng phản ứng cộng hợp PpIX (hòa tan trong DMSO) với Fe_3O_4-APTES qua xúc tác EDC/NHS. Tương tự, Fe_3O_4-Cy5.5 được tổng hợp bằng phản ứng giữa Cy5.5-NHS ester và Fe_3O_4-APTES. Cuối cùng, copolyme PLA-TPGS (2 mg/mL) được thêm vào dung dịch Fe_3O_4-Cy5.5-PpIX để tạo lớp vỏ polymer, thu được hệ nano đa chức năng PLA-TPGS-Fe_3O_4-Cy5.5-PpIX (M5), đồng thời chuẩn bị mẫu đối chứng PLA-TPGS-Fe_3O_4-PpIX (M4).

Đặc trưng cấu trúc và tính chất vật lý

Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FT-IR) được ghi nhận từ 400-4000 cm^{-1} bằng máy SHIMADZU ở nhiệt độ phòng. Mẫu được trộn với KBr, làm khô và đo giữa hai bản kính KRS-5. Hình thái học được quan sát bằng kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FESEM, Hitachi S-4800). Phổ UV-Vis được đo bằng máy iHR550 (Horiba), cảm biến Si-CCD làm mát nhiệt điện và laser kích thích bước sóng 355 nm. Kích thước đông học trong nước được đo bằng tán xạ ánh sáng động (DLS, Malvern Nano-ZS ZEN 3600). Cấu trúc tinh thể xác định bằng nhiễu xạ tia X (XRD, SIEMENS D5000).

Đánh giá khả năng sinh nhiệt từ trường (MIH)

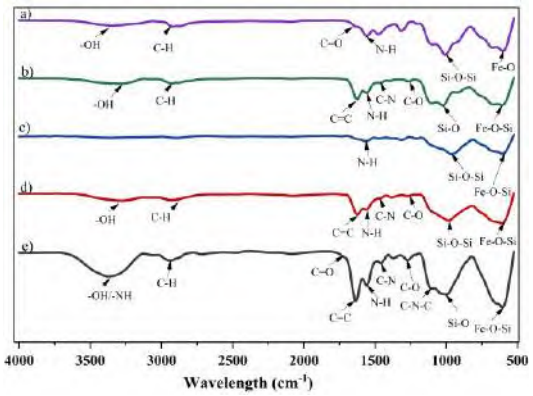
Phương pháp này được đánh giá thông qua giá trị SAR và ILP bằng phương pháp đo nhiệt lượng. Thí nghiệm sử dụng thiết bị phát từ trường xoay chiều (RDO HFI 5 kW). Nồng độ Fe_3O_4 được cố định ở 2 mg/mL và từ trường thay đổi từ 100-250 Oe. Hai mẫu gồm M4 và M5 được rung siêu âm để phân tán đều mẫu trước khi thử nghiệm. Nhiệt độ được ghi lại bằng nhiệt kế quang học (Opsens) tại tần số 450 kHz. Giá trị SAR (công suất hấp thụ riêng) được tính theo công thức [13]:

$$SAR = C_S \frac{M_{SOL}}{M_{MNP_S}} . \left| \frac{dT}{dt} \right|_{t=0}$$

trong đó: C_S: nhiệt dung riêng của môi trường phân tán; M_{SOL}: khối lượng môi trường phân tán; M_{MNP_S}: khối lượng hạt nano hoặc khối lượng Fe trong hạt; $\frac{dT}{dt}$ độ dốc tăng nhiệt độ theo thời gian. Ngoài ra, giá trị ILP (công suất tổn hao nội tại) thể hiện hiệu suất chuyển đổi năng lượng điện từ thành nhiệt của hạt nano từ với f là tần số, H là biên độ từ trường được tính theo công thức [14]: $ILP = \frac{SAR}{f.H^2}$.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Phổ hồng ngoại (FTIR) được sử dụng để xác định các nhóm chức và liên kết trong hệ vật liệu. Dải hấp thụ ở 580 cm^{-1} (Fe-O) cùng các đỉnh ở khoảng 3340 cm^{-1} và 2930 cm^{-1} (-OH, C-H) xuất hiện sau khi gắn APTES để hình thành nhóm NH_2 lên bề mặt hạt. Đỉnh hấp thụ tại 1014 cm^{-1} tương ứng với dao động Si-O, trong khi các đỉnh ở 1640 cm^{-1} (C=O), 1566 cm^{-1} (N-H) và sự dịch chuyển của liên kết Fe-O về 593 cm^{-1} càng khẳng định sự hình thành của liên kết siloxane-sắt Si-O-Fe. Ngoài ra, sự hiện diện của đỉnh hấp thụ của PPIX (đỉnh C-N pyrrole 1450 cm^{-1}, C-O porphyrin 1272 cm^{-1}) [15] và Cyanine 5.5 (N-H 3381 cm^{-1}, este C=O 1645 cm^{-1}, C-N-C 1126 cm^{-1}) [16] đã bước đầu minh chứng cho việc chế tạo thành công hạt nano đa chức năng.

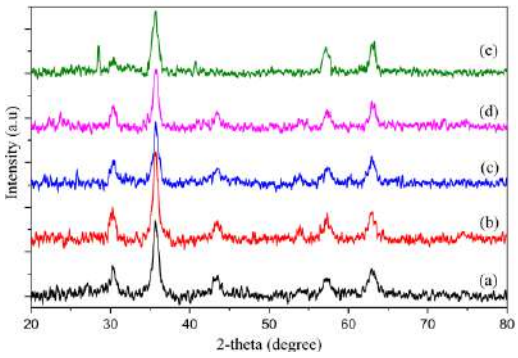


Hình 1: Phổ FTIR của (a) Fe_3O_4 (M1), (b) Fe_3O_4-PPIX (M2), (c) PLA-TPGS-Fe_3O_4 (M3), (d) PLA-TPGS-Fe_3O_4-PPIX (M4) và (e) PLA-TPGS- Fe_3O_4-Cy5.5-PPIX (M5)

Các phổ nhiễu xạ tia X (XRD) của hệ vật liệu nano (Hình 2) cho thấy các đỉnh nhiễu xạ tại các giá trị 2θ lần lượt là 30,36°, 35,73°, 43,38°, 57,22° và 63°, tương ứng với các mặt tinh thể (220), (311), (400), (510) và (440), phù hợp với pha spinel nghịch của Fe_3O_4 (JCPDS#19-0629). Các kết quả này tương đồng với nghiên cứu của Arunima Rajan và cộng sự [17]. Bên cạnh đó, kích thước tinh thể được xác định bằng cách đo độ rộng tại nửa chiều cao của mặt phản xạ mạnh nhất (311), và áp dụng công thức Scherrer [18]: $D = \frac{K.\lambda}{\beta.\cos\theta}$

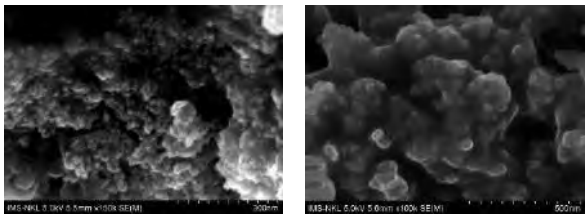
trong đó: K là hằng số (K = 0,9 đối với Cu-Kα), λ là bước sóng (0,154 nm đối với Cu-Kα), β là độ rộng bán phổ (tính bằng radian), θ là góc Bragg (vị trí đỉnh, tính bằng radian). Kích thước tinh thể được tính toán lần lượt đối với các mẫu hệ nano lần lượt là 10,61 nm, 9,42 nm, 10,44 nm, 10,15 nm và 11,78 nm. Trong các phổ XRD của các hệ nano

chứa PPIX có hoặc không có Cy5.5, không quan sát thấy sự dịch chuyển vị trí các đỉnh nhiễu xạ, điều này cho thấy rằng việc chức năng hóa bằng APTES và PLA-TPGS cũng như sự tích hợp của PPIX có hoặc không có Cy5.5 không ảnh hưởng đến lõi từ tính của vật liệu.



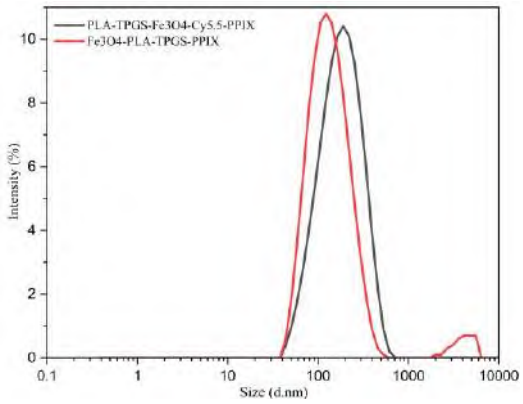
Hình 2: Biểu đồ XRD của (a) M1, (b) M2, (c) M3, (d) M4, và (e) M5

Ảnh SEM được thể hiện ở Hình 3 cho thấy các hạt có hình cầu, phân bố đồng đều. Kết quả DLS (Hình 4) của hai mẫu đều chỉ có đỉnh phân bố rõ ràng với PDI lần lượt 0,262 và 0,209 (< 0,3), khẳng định tính đồng nhất cao, chấp nhận được trong ứng dụng phân phối thuốc [19]. Kích thước động học trung bình lần lượt là $117{,}20 \pm 0{,}26$ nm và 153,40±0,21 nm (bao gồm lớp solvat hóa và một ít kết tụ nhẹ [20]). Những kích thước này ảnh hưởng đến thời gian tuần hoàn và phân bố sinh học của hạt, từ đó ảnh hưởng trực tiếp đến hiệu quả phân phối thuốc.

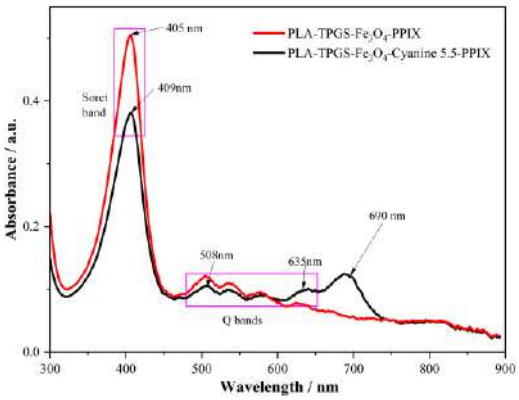


Hình 3: SEM của M4 (trái), M5 (phải)

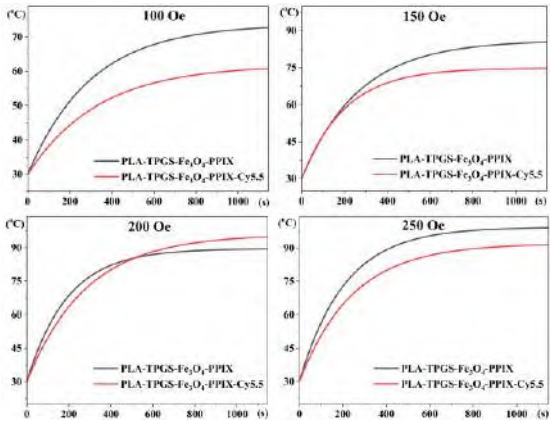
Sự hiện diện của PPIX và Cy5.5 trong hạt nano đã được xác nhận thông qua phổ UV-Vis (Hình 5). Hệ M4 thể hiện dải Soret mạnh ở 405 nm và bốn dải Q tại 500-630 nm [21] có kết quả tương tự so với PPIX tự do. Khi kết hợp Cy5.5, dải Soret và các dải Q đều dịch đỏ lần lượt về 409 nm và 508-635 nm, đồng thời đỉnh hấp thụ của Cyanine 5.5 dịch từ 683 nm [22, p. 751] lên 690 nm do mở rộng hệ π. Sự dịch chuyển một phần còn xuất phát từ liên kết NH-CO giữa Cy5.5 và nhóm APTES, đưa Cy5.5 vào môi trường kỵ nước. Kết quả khẳng định PPIX và Cyanine đã được tích hợp hiệu quả, và hệ hạt nano trở thành vật liệu triển vọng cho ứng dụng huỳnh quang *in vivo*.



Hình 4: Phân bố kích thước của hệ nano



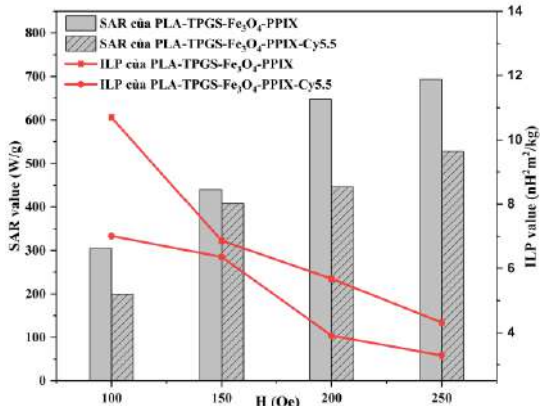
Hình 5: Quang phổ UV-vis của các hệ nano



Hình 6: Gia nhiệt cảm ứng từ các hệ nano ở các cường độ từ trường xoay chiều

Để đánh giá hiệu suất sinh nhiệt, các mẫu được khảo sát ở các cường độ từ trường khác nhau. Kết quả cho thấy các hệ hạt nano đều làm tăng nhiệt độ theo thời gian. Mẫu M5 có nhiệt độ bão hòa trên 70 ^{o}C sau 1200 s. Khi có thêm Cy5.5, nhiệt độ bão hòa giảm xuống đáng kể (trừ trường hợp ở 200 Oe), do Cy5.5 là thành phần hữu cơ không có khả năng sinh nhiệt. Hiệu suất sinh nhiệt phụ thuộc vào biên độ từ trường (Hình 6) khi ở 100 Oe, nhiệt độ chỉ đạt 42 °C sau 200 s, trong khi ở 150-250 Oe, thời gian này rút ngắn đáng kể. Điều này phản ánh giá trị SAR tăng dần theo biên độ từ trường (Hình 7), với SAR cao

nhất 693,05 W/g (M4, 250 Oe) và thấp nhất 199,8 W/g (M5, 100 Oe), tất cả đều vượt ngưỡng 100 W/g được xem là phù hợp cho MHT [23]. Tuy rằng, sự có mặt của Cy5.5 làm giảm SAR và ILP tương đối rõ rệt do tăng kích thước thủy động, hiện tượng kết tụ nhẹ nhưng kết quả đo được cho thấy hệ vẫn sinh nhiệt đủ để đạt ngưỡng nhiệt điều trị trong điều kiện AMF đã thử nghiệm. Giá trị ILP dao động từ 3,29-10,69 nHm²/kg, trong đó M4 tại 100 Oe đạt ILP cao nhất, vượt trội so với nhiều sản phẩm thương mại như maghemite (1,78 nHm²/kg) [24]. Như vậy, việc gắn Cy5.5 vừa sinh đủ nhiệt cho MHT trong điều kiện thử nghiệm vừa cung cấp chức năng hồng ngoại gần NIR cho chẩn đoán - điều trị tích hợp, qua đó, mở ra tiềm năng lớn trong điều trị ung thư.



Hình 7: Giá trị SAR của hệ nano ở các cường độ từ trường xoay chiều

KẾT LUẬN

Trong nghiên cứu này, hệ nano đa chức năng PLA-TPGS-Fe_3O_4-Cy5.5-PPIX đã được tổng hợp thành công. Các hạt nano có cấu trúc tinh thể đồng đều, bề mặt được chức năng hóa với các nhóm -NHCO-CH_2- và -CH_2-NHCO- thông qua liên kết cộng hóa trị giữa APTES và Fe_3O_4, được xác nhận bằng phổ FTIR. Phổ UV-vis cho thấy sự hiện diện của PPIX và Cy5.5 qua hai đỉnh hấp thụ đặc trưng tại 409 nm và 690 nm. Các hạt nano cho hiệu suất sinh nhiệt cao, với giá trị SAR tăng theo biên độ từ trường và ILP đạt mức tương đương các vật liệu thương mại, cho thấy tiềm năng ứng dụng trong MHT. Các nghiên cứu tiếp theo sẽ tập trung đánh giá độc tính, khả năng xâm nhập tế bào và hiệu quả điều trị trên nhiều dòng tế bào ung thư để hướng đến ứng dụng lâm sàng.

Lời cảm ơn: Công trình này được thực hiện với sự hỗ trợ về tài chính của Đề tài Quỹ Nafosted, mã số 108.05-2024.02 (HPT).

Tài liệu tham khảo

1. F. Bray et al., Cancer, 127, 16, 3029-3030 (2021).
2. S. Tohme et al., Cancer Res., 77, 7, 1548-1552 (2017).
3. R. Baskar et al., Int. J. Med. Sci., 9, 3, 193-199 (2012).
4. C.L. Overby et al., Pers. Med., 10, 5, 453-462 (2013).
5. P. Boisseau et al., Comptes Rendus Phys., 12, 7, 620-636 (2011).
6. A. Gagliardi et al., Front. Pharmacol., 12, 601626 (2021).
7. P.S. Kumbhar et al., OpenNano, 6, 100036 (2022).
8. M.R. Ghazanfari et al., Biochem. Res. Int., 2016, 7840161 (2016).
9. Y. Wang et al., Front. Mater. Sci., 17, 3, 230658 (2023).
10. M. Wang et al., Int. J. Nanomedicine, 12, 4117-4127 (2017).
11. K.S. Phan et al., ChemMedChem, 16, 23, 3615-3625 (2021).
12. R. Massart, IEEE Trans. Magn., 17, 2, 1247-1248 (1981).
13. C.S.S.R. Kumar et al., Adv. Drug Deliv. Rev., 63, 9, 789-808 (2011).
14. A. Jordan et al., Int. J. Hyperth. Off. J. Eur. Soc. Hyperthermic Oncol. North Am. Hyperth. Group, 25, 7, 499-511 (2009).
15. W. Zhou et al., ACS Omega, 9 (2024).
16. K.S. Phan et al., ChemistrySelect, 8, 40, e202303580 (2023).
17. A. Rajan et al., Sci. Rep., 10, 1, 15045 (2020).
18. L. Alexander et al., J. Appl. Phys., 21, 2, 137-142 (1950).
19. W. Stöber et al., J. Colloid Interface Sci., 26, 1, 62-69 (1968).
20. E. A. Vannier et al., Eur. J. Pharm. Biopharm., 81, 3, 498-505 (2012).
21. K. Ogawa et al., J. Porphyr. Phthalocyanines (2012).
22. P. Hébert et al., J. Photochem. Photobiol. Chem., 84, 1, 45-55 (1994).
23. R. Hergt et al., J. Magn. Magn. Mater., 311, 1, 187-192 (2007).
24. P. de la Presa et al., J. Phys. Chem. C, 116, 48, 25602-25610 (2012).

TÁI CHẾ HÓA HỌC POLYETHYLENE TEREPHTHALATE HƯỚNG ĐẾN TỔNG HỢP VẬT LIỆU POLYURETHANE

Trương Ngọc Nhi[1], Nguyễn Sơn Tài[1], Phạm Phùng Gia Bảo[1], Võ Minh Anh[1], Phạm Huy Lâm[1], Võ Thị Hai[2], Hoàng Thị Đông Quỳ[1,*], Nguyễn Tuấn An[1]

[1]Khoa Khoa học và Công nghệ Vật liệu, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh
[2]Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh

*Email: htdquy@hcmus.edu.vn

Tóm tắt:

Số lượng rác thải poly(ethylene terephthalate) (PET) khổng lồ, khả năng phân hủy sinh học hạn chế cùng những bất cập trong quản lý và xử lý rác thải đã gây ra những tác động tiêu cực đến hệ sinh thái. Trong bối cảnh cấp bách đó, việc kiến tạo các giải pháp bền vững thông qua việc tái chế các vật liệu đã qua sử dụng trở thành ưu tiên hàng đầu, hướng đến sự thay thế cho các vật liệu truyền thống, vốn gây nhiều tổn hại đến hệ sinh thái. Từ những vấn đề trên, nghiên cứu này tập trung vào việc tận dụng nguồn PET phế thải để chuyển hóa thành oligodiol - nguồn nguyên liệu sơ cấp để tổng hợp vật liệu polyurethane (PU). Một trong những phương pháp tái chế PET phế thải phổ biến là tái chế hóa học, phương pháp này tập trung vào việc chuyển hóa PET thành các đơn phân (monomer), oligomer và các hợp chất hóa học giá trị khác thông qua quá trình glycol giải. Nhóm nghiên cứu đã tái chế PET bằng cách sử dụng lượng dư diethylene glycol (DEG) để glycol giải PET và sản phẩm thu được là oligo-ester-ether-diol một tiền chất quan trọng. Mặt khác, khi ethylene glycol (EG) được sử dụng làm tác nhân glycol giải, sản phẩm chủ yếu thu được lại là bis(2-hydroxyethyl) terephthalate (BHET), một monomer tinh khiết của PET. Các sản phẩm thu được từ quá trình tái chế hóa học PET không chỉ là nguyên liệu đầu vào để tái tổng hợp PET nguyên bản mà còn là tiền chất giá trị cho việc sản xuất các loại polymer kỹ thuật cao cấp khác như polyester không bão hòa hoặc xốp polyurethane (RPU). Như vậy, tái chế hóa học PET không chỉ góp phần giảm thiểu đáng kể lượng rác thải nhựa đang gây áp lực lên môi trường mà còn mở ra cơ hội tạo ra các vật liệu polymer chất lượng cao với nhiều ứng dụng tiềm năng.

Từ khóa: Rác thải nhựa, tái chế poly(ethylene terephthalate), polyester không bão hòa, polyurethane nanocomposite.

GIỚI THIỆU

Kể từ khi được phát minh, vật liệu polymer đã dần thay thế các vật liệu truyền thống như kim loại, thủy tinh và gỗ trong nhiều lĩnh vực như y tế, ô tô và bao bì nhờ vào những ưu điểm vượt trội như tỷ trọng thấp, độ bền cơ học cao và chi phí sản xuất thấp [1]. Tuy nhiên, sự phổ biến rộng rãi của polymer cũng kéo theo lượng chất thải rắn ngày càng gia tăng, gây áp lực lớn lên công tác xử lý và bảo vệ môi trường. Trong số các loại polymer, PET - một loại nhựa nhiệt dẻo thuộc nhóm polyester - được sử dụng rộng rãi, đặc biệt trong sản xuất chai nước dùng một lần. Dù có đặc điểm nhẹ, bền và giá rẻ, các sản phẩm từ PET chủ yếu chỉ sử dụng một lần rồi bị thải bỏ, trở thành nguồn phát sinh rác thải nhựa đáng kể. Việc xử lý PET không đúng cách, như đốt hoặc chôn lấp, đều tiềm ẩn nguy cơ phát thải khí độc, ô nhiễm đất và nước ngầm. Do đó, tái chế PET được xem là giải pháp bền vững và chiến lược. Trong đó, phương pháp tái chế hóa học thông qua quá trình glycol giải với các diol như ethylene glycol (EG) hoặc diethylene glycol (DEG) đang được nghiên cứu nhiều. DEG, với nhiệt độ sôi cao và phân tử khối lớn, giúp hạn chế bay hơi, nâng cao hiệu quả phản ứng. Sản phẩm của quá trình này là các oligodiol chứa nhóm hydroxyl, có thể sử dụng để tổng hợp PU. Đặc biệt, hướng nghiên cứu phát triển PU nanocomposite từ PET tái chế (RPU) đang thu hút sự quan tâm do không chỉ góp phần xử lý rác thải nhựa mà còn cải thiện các tính chất của vật liệu, như khả năng chống cháy. Nhờ đó, đây được xem là một giải pháp tiềm năng trong phát triển vật liệu bền vững.

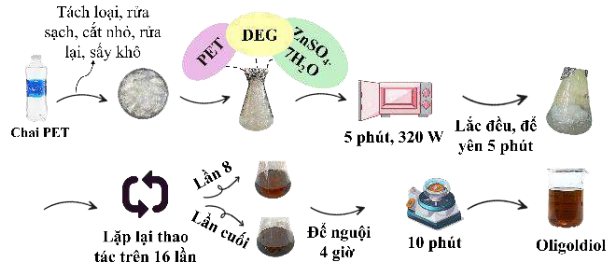
THỰC NGHIỆM

Hóa chất

Các mảnh PET được thu thập từ các chai nước không màu đã qua sử dụng và được tiền xử lý. Các hóa chất sử dụng bao gồm: diethylene glycol (DEG) và kẽm sulfat heptahydrat ($ZnSO_4 \cdot 7H_2O$), được cung cấp bởi Sigma-Aldrich (Munich, Đức); isocyanate (MDI) và polyol thương mại Voracor CR 765, đều do hãng DOW (Trung Quốc) sản xuất. Dibutyltin dilaurate (DBDL) và dầu silicone được mua từ Merck (Đức). Nước cất được sử dụng trong toàn bộ thí nghiệm.

Quy trình glycol giải PET

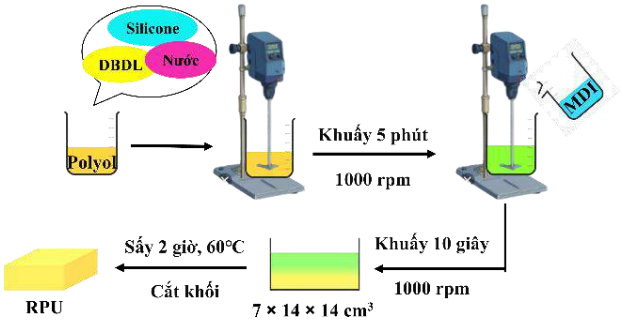
Quy trình xử lý bắt đầu bằng việc thu gom và phân loại chai PET trong suốt thành các bộ phận như nắp, nhãn, mực in, đáy và thân chai. Phần thân được cắt nhỏ thành mảnh kích thước khoảng 5× 5 mm^2, sau đó rửa ba lần bằng nước và một lần bằng ethanol để loại bỏ tạp chất. Các mảnh PET sạch được sấy khô đến khối lượng không đổi và chuẩn bị cho bước glycol giải. Trong quá trình glycol giải (Hình 1), mảnh PET (48 g), DEG (66,3 g) và chất xúc tác $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ (0,43 g) được cho vào erlen theo tỷ lệ xác định. Hỗn hợp được xử lý bằng lò vi sóng trong 5 phút, sau đó lắc đều và làm nguội ở nhiệt độ phòng trong 5 phút. Chu trình này được lặp lại 16 lần cho đến khi PET phân hủy hoàn toàn. Cuối cùng, hỗn hợp được để nguội 4-5 giờ và loại bỏ chất xúc tác bằng phương pháp ly tâm để thu được sản phẩm oligodiol.



Hình 1: Quy trình hóa lỏng PET tổng hợp oligoldiol

Quy trình tổng hợp polyurethane

Quy trình tổng hợp RPU được thể hiện ở Hình 2.



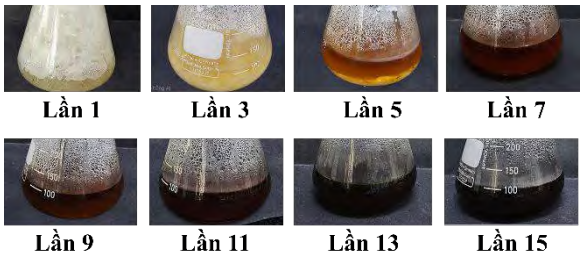
Hình 2: Quy trình tổng hợp PU

Đầu tiên, hỗn hợp gồm oligodiol, nước (0,8-1 php), silicone (3 php) và chất xúc tác DBDL (0-0,1 php), vào cốc kim loại và khuấy đều trong 5 phút ở tốc độ 1000 vòng/phút. Sau đó, MDI (130-150 php) được thêm vào hỗn hợp trong khi tiếp tục khuấy với cùng tốc độ trong khoảng 10-15 giây. Ngay lập tức, hỗn hợp được rót vào khuôn giấy có kích thước 7×14 × 14 cm^3 và để quá trình tạo bọt diễn ra tự do trong vòng 60 phút. Cuối cùng, mẫu xốp thu được sẽ được sấy khô trong vòng 2 giờ ở nhiệt độ 60 °C và sau đó để ổn định ở nhiệt độ phòng trong 24 giờ.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Khảo sát thời gian vi sóng

Tại các thời điểm khác nhau trong quá trình phân hủy PET bằng DEG, ghi nhận được sự thay đổi về hình thái và màu sắc của hệ phản ứng. Phản ánh mức độ cắt mạch của vật liệu được thể hiện trong Hình 3.



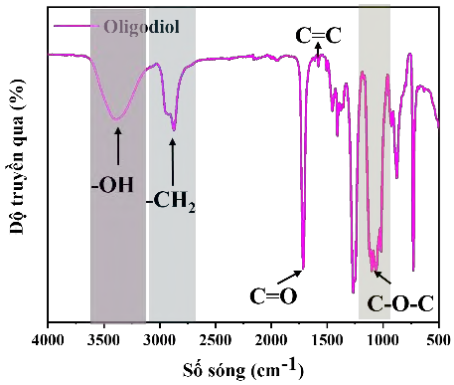
Hình 3: Ảnh quang học số lần hóa lỏng PET

Ở giai đoạn đầu (lần 1), PET vẫn tồn tại dưới dạng các mảnh rắn trắng đục không tan, cho thấy phản ứng trans-ester hóa chưa xảy ra hoặc chỉ mới bắt đầu. Từ lần 3 đến lần 7, lượng pha rắn giảm dần, dung dịch chuyển từ vàng nhạt sang nâu, cho thấy PET đang dần bị phân cắt và hòa tan dưới tác dụng của DEG và năng lượng vi sóng. Đặc biệt, từ lần 9 đến lần 13, dung dịch trở nên sẫm màu hơn, đồng thời phần cặn rắn gần như biến mất, phản ánh quá trình cắt mạch chuỗi polyester đang diễn ra, tạo thành các sản phẩm oligomer và monomer tan hoàn toàn trong dung môi. Đến lần 15, thu được dung dịch đồng nhất, không còn pha rắn, là bằng chứng trực quan cho thấy PET đã được cắt mạch hoàn toàn. Tuy nhiên, để xác nhận chính xác mức độ phân hủy, cần thực hiện thêm các phân tích đặc trưng như phổ FTIR đối với sản phẩm oligodiol thu được.

Phân tích FTIR của sản phẩm glycol giải PET

Oligodiol thu được từ quá trình glycol giải PET phế thải bằng DEG được xác định mang cấu trúc đặc trưng với sự hiện diện của vòng thơm, nhóm hydroxyl (-OH) và liên kết ester. Phổ FTIR (Hình 4) cho thấy một dải hấp thụ rộng tại 3404 cm^{-1}, đặc trưng cho dao động kéo giãn của nhóm -OH, khẳng định sự hiện diện của nhóm chức này. Các dải tại 2940 cm^{-1} và 2875 cm^{-1} tương ứng với dao động kéo giãn bất đối xứng và đối xứng của nhóm $-CH_2$, đặc trưng cho chuỗi ethylene ether và liên kết với vòng thơm. Sự tồn tại của liên kết ester được xác nhận qua các dải hấp thụ tại 1065 cm^{-1}, 1123 cm^{-1} (dao

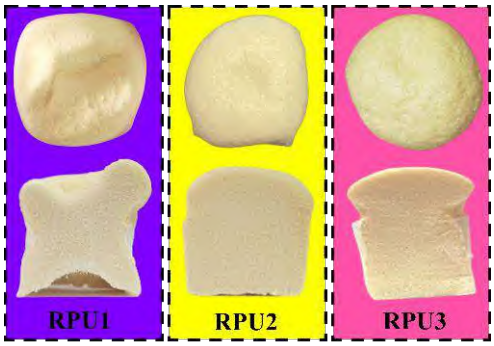
động C-O) và 1270 cm^{-1} (dao động khung C-O-H) [2]. Tổng hợp các tín hiệu FTIR cho thấy quá trình tổng hợp oligodiol đã diễn ra thành công, tạo ra sản phẩm với cấu trúc phù hợp cho các ứng dụng tiếp theo.



Hình 4: Phổ FT-IR của sản phẩm glycol giải PET

Khảo sát tỉ lệ MDI

Ba mẫu RPU được khảo sát với các tỷ lệ MDI khác nhau (Hình 5) nhằm đánh giá ảnh hưởng của hàm lượng MDI đến hình thái và chất lượng của mẫu xốp. Ở mẫu RPU1 với hàm lượng MDI là 130 php, hiện tượng co ngót rõ rệt, bề mặt bị lõm và phần mặt cắt ngang có hình dạng không đều, biểu hiện của quá trình tạo xốp chưa hoàn chỉnh. Nguyên nhân có thể do hàm lượng MDI chưa đủ, làm gián đoạn quá trình tạo xốp do không cung cấp đủ khí CO_2 từ phản ứng với nước.

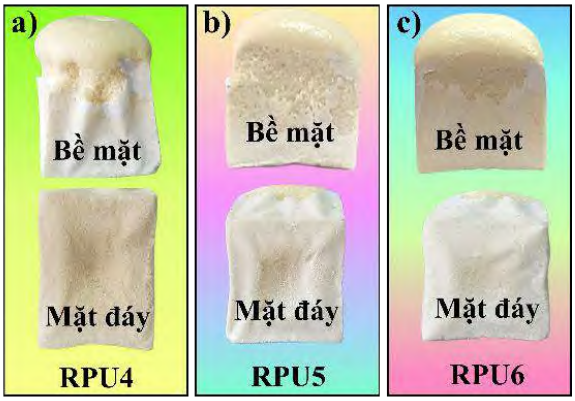


Hình 5: Mẫu RPU với tỷ lệ MDI khác nhau

Với mẫu RPU2 khi tăng MDI lên 140 php, tình trạng co ngót nhẹ vẫn còn nhưng đã được cải thiện đáng kể so với mẫu đầu. Mặt cắt ngang có cấu trúc đồng đều, thể hiện quá trình tạo xốp diễn ra ổn định hơn. Cuối cùng, ở mẫu RPU3 (150 php) mặc dù xốp hình thành nhanh và hoàn thiện hơn về hình thái ban đầu, nhưng cấu trúc mặt cắt cho thấy sự mất ổn định. Nguyên nhân có thể do tốc độ tạo xốp quá nhanh khiến mạng lưới PU chưa kịp hình thành đồng đều. Bên cạnh đó, hiện tượng co ngót ở thành mẫu vẫn xuất hiện sau một thời gian, do lượng CO_2 sinh ra quá lớn. Việc dư MDI còn có thể dẫn đến các phản ứng thứ cấp tạo ra sản phẩm phụ như allophanate và biuret ảnh hưởng đến tính chất và độ bền của vật liệu [3].

Khảo sát tỷ lệ nước

Sự thay đổi hình thái của các mẫu vật liệu được tổng hợp với các hàm lượng nước khác nhau, trong khi tỷ lệ các thành phần còn lại được giữ nguyên được thể hiện trong Hình 6.



Hình 6: Mẫu RPU với tỉ lệ nước khác nhau

Quan sát mẫu RPU4 cho thấy cả bề mặt và mặt đáy của mẫu đều có hiện tượng hóp. Nguyên nhân là do hàm lượng nước cao dẫn đến lượng khí CO_2 sinh ra nhiều, khiến quá trình nở xốp diễn ra quá nhanh, tạo ra cấu trúc không ổn định. Mặc dù ban đầu mẫu vẫn có thể nở, nhưng về sau khi cấu trúc dần ổn định lại xảy ra hiện tượng co ngót [4]. Khi hàm lượng nước được giảm xuống còn 0,9 php (mẫu RPU5), hình thái tổng thể của mẫu cho thấy mức độ ổn định cao hơn so với RPU4, tuy nhiên hiện tượng co rút tại mặt đáy vẫn còn tồn tại. Mẫu RPU6, với hàm lượng nước tiếp tục giảm còn 0,8 php, cho thấy cấu trúc đồng đều hơn, không ghi nhận hiện tượng co ngót ở cả thành và mặt đáy mẫu. Từ các kết quả này, có thể xác định rằng hàm lượng nước tối ưu là 0,8 php, nhằm đảm bảo cấu trúc xốp ổn định và hạn chế hiện tượng biến dạng sau khi phản ứng tạo xốp hoàn tất.

Khảo sát tỷ lệ chất xúc tác DBDL

Chất xúc tác DBDL đóng vai trò thúc đẩy phản ứng giữa MDI và polyol nhằm hình thành mạng lưới PU. Khi hàm lượng DBDL tăng, tốc độ phản ứng được đẩy nhanh, kéo theo sự gia tăng nhiệt lượng giải phóng, từ đó thúc đẩy quá trình tạo xốp, dẫn đến việc hình thành các lỗ xốp có kích thước lớn hơn [5]. Để đánh giá ảnh hưởng của hàm lượng xúc tác, tiến hành giảm tỷ lệ DBDL từ 0,01 php xuống 0,005 php và 0 php (Bảng 1).

Bảng 1: Mẫu RPU với tỉ lệ DBDL khác nhau

Mẫu	Tỉ lệ DBDL (php)	Thời gian xốp nở (s)	Mặt cắt ngang của mẫu
RPU7	0,1	20	
RPU8	0,05	50	
RPU9	0	90	Mẫu có hiện tượng bị sôi trước khi nở

Các mẫu có hàm lượng xúc tác thấp hơn ghi nhận thời gian nở xốp dài hơn, tốc độ phản ứng chậm hơn (Bảng 1). Tuy nhiên, cả hai mẫu RPU7 và RPU8 đều cho thấy cấu trúc lỗ xốp phân bố không đồng đều. Đáng chú ý, mẫu RPU9 (không chứa DBDL) xuất hiện hiện tượng sôi trước khi nở, cho thấy sự mất cân bằng giữa tốc độ tạo xốp và tốc độ hình thành mạng polymer. Cụ thể, phản ứng tạo polyurethane diễn ra chậm trong khi khí sinh ra từ phản ứng tạo xốp thoát ra nhanh, nên khí bị thoát ra môi trường và gây rỗng không đều trong cấu trúc. Do đó, có thể thấy rằng hiện tượng lỗ xốp không đồng đều không xuất phát từ hàm lượng dư DBDL, mà do ảnh hưởng tổng hợp của các yếu tố khác trong hệ phản ứng. Chính vì vậy vẫn giữ nguyên tỷ lệ DBDL lúc ban đầu là 0,1 php.

KẾT LUẬN

Nhóm nghiên cứu đã thành công tổng hợp oligodiol từ PET phế thải thông qua quá trình glycol giải với DEG dưới tác dụng của vi sóng. Sản phẩm oligodiol này được ứng dụng trong tổng hợp vật liệu polyurethane phục vụ lĩnh vực xây dựng và các mục đích khác. Kết quả khảo sát cho thấy tỷ lệ nước, MDI và xúc tác DBDL ảnh hưởng đáng kể đến quá trình tạo xốp cũng như hình thái lỗ xốp của vật liệu. Quy trình nghiên cứu không chỉ tận dụng và nâng cao giá trị của PET phế thải mà còn đóng góp thiết thực vào việc cải thiện công tác quản lý chất thải polymer, hướng tới phát triển vật liệu xanh, với quy trình bền vững và thân thiện với môi trường.

Lời cảm ơn: Nghiên cứu này được tài trợ bởi Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HCM theo mã số UM2024 -14.

Tài liệu tham khảo

1. D.M. Scremin et al., Macromolecular Symposia, 1, 383 (2019).
2. C.N. Hoang et al., Polymers, 11, 236 (2019).
3. J. Bernardini et al., Bioresources, 12, 3630-3655, (2017).
4. G. Huang et al., Polymer Testing, 60, 266-273 (2017).
5. N.L. Pham et al., International Journal of Polymer Science, 2021, 1-11 (2021).

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VẬT LIỆU TITAN XỐP BỀ MẶT ĐỊNH HƯỚNG ỨNG DỤNG CẤY GHÉP Y SINH

Vũ Công Mạnh[1,2], Lê Văn Toán[1,3], Đặng Minh Đức[1,2], Phạm Văn Huấn[4], Phạm Hùng Vượng[1,2,*]

[1]Trường Vật liệu, Đại học Bách khoa Hà Nội, Số 01 Đại Cồ Việt, Bạch Mai, Hà Nội
[2]Phòng thí nghiệm Vật liệu Y sinh, Đại học Bách khoa Hà Nội, Số 01 Đại Cồ Việt, Bạch Mai, Hà Nội
[3]Khoa Hóa - Lý kỹ thuật, Học viện Kỹ thuật Quân sự, Số 236 Hoàng Quốc Việt, Nghĩa Đô, Hà Nội
[4]Khoa Khoa học Tự nhiên, Trường Đại học Điện lực, Số 235 Hoàng Quốc Việt, Nghĩa Đô, Hà Nội

*Email: vuong.phamhung@hust.edu.vn

Tóm tắt:

Trong nghiên cứu này, vật liệu titan xốp được chế tạo bằng phương pháp điện hóa ở nhiệt độ phòng. Kết quả phân tích cho thấy quá trình điện hóa tạo ra cấu trúc bề mặt xốp đồng đều với đường kính lỗ trung bình khoảng 3,07 µm. Phân tích nhiễu xạ tia X (XRD) cho thấy vật liệu sau xử lý vẫn duy trì pha tinh thể đặc trưng của titan, không xuất hiện tạp pha hay các oxit không mong muốn. Ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) cho thấy hình thái bề mặt lỗ xốp rõ rệt, phân bố đều và có độ nhám cao. Phân tích EDX chứng minh thành phần vật liệu sau xử lý vẫn đạt độ tinh khiết cao. Khả năng ưa nước của bề mặt được cải thiện rõ rệt cho thấy tiềm năng hỗ trợ bám dính và tương tác tế bào. Ngoài ra, đánh giá khả năng chống ăn mòn trong môi trường mô phỏng dịch cơ thể (SBF) thông qua đường cong phân cực Tafel cho thấy titan xốp có thế ăn mòn cao hơn và điện trở phân cực lớn hơn đáng kể so với titan nguyên chất, thể hiện khả năng bảo vệ bề mặt tốt hơn. Ảnh hiển vi huỳnh quang quét laser đồng tiêu (CLSM) cho thấy sự bám dính và phát triển tế bào NBS hiệu quả trên bề mặt xốp khi nuôi cấy tế bào sau 48 giờ. Những kết quả này khẳng định vật liệu titan xốp chế tạo bằng phương pháp điện hóa có đặc tính hóa lý và sinh học phù hợp cho các ứng dụng trong lĩnh vực cấy ghép y sinh.

Từ khóa: Titan xốp, điện hóa, ăn mòn, y sinh, tương thích sinh học.

GIỚI THIỆU

Titan và các hợp kim của titan đã được ứng dụng rộng rãi trong lĩnh vực y sinh, đặc biệt trong các thiết bị cấy ghép như implant nha khoa, khớp nhân tạo, đinh - nẹp xương,... nhờ vào những đặc tính ưu việt như độ bền cơ học cao, khối lượng riêng thấp, khả năng chống ăn mòn tốt trong môi trường sinh lý và tính tương thích sinh học ổn định [1, 2]. Tuy nhiên, một trong những hạn chế lớn của vật liệu titan là bề mặt trơ sinh học, gây cản trở sự tích hợp giữa vật liệu và mô sống, làm giảm hiệu quả gắn kết sau khi cấy ghép [3].

Để khắc phục vấn đề này, nhiều nghiên cứu gần đây đã tập trung vào các kỹ thuật xử lý bề mặt nhằm cải thiện khả năng tích hợp sinh học. Trong đó, việc tạo cấu trúc xốp trên bề mặt titan là một trong những hướng tiếp cận hiệu quả. Bề mặt xốp với các lỗ xốp có kích thước micromet đến nanomet không chỉ giúp tăng đáng kể diện tích bề mặt tiếp xúc mà còn cải thiện khả năng bám dính và phát triển của tế bào, hỗ trợ quá trình tái tạo mô [4]. Đồng thời, cấu trúc này còn tạo điều kiện thuận lợi cho sự hấp phụ protein, enzyme và các phân tử sinh học khác, đóng vai trò quan trọng trong dẫn truyền thuốc và y học tái tạo [5].

Nhiều phương pháp đã được nghiên cứu để tạo lớp xốp trên bề mặt titan như: xử lý axit [6], nung chảy bằng chùm tia điện tử [7], nung chảy bằng laser [8], phun plasma [9]. Tuy nhiên, các nghiên cứu hiện nay chưa chú trọng vào việc tổng hợp vật liệu titan xốp bề mặt bằng phương pháp điện hóa và có rất ít báo cáo về vấn đề này. Do đó, nghiên cứu này hướng tới mục tiêu tổng hợp bề mặt titan xốp và đánh giá khả năng tương thích tế bào của bề mặt titan mới này. Phương pháp điện hóa nổi bật nhờ các ưu điểm như quy trình và thiết bị đơn giản, chi phí thấp, không yêu cầu nhiệt độ cao và đặc biệt là khả năng kiểm soát hình thái cấu trúc xốp thông qua việc điều chỉnh các thông số như điện áp, thời gian, mật độ dòng và thành phần dung dịch điện ly [10]. Tuy nhiên phần lớn các nghiên cứu hiện nay chủ yếu tập trung vào hệ dung dịch chứa ion florua trong quá trình hình thành ống nano TiO_2, trong khi vai trò của các ion halogen khác, đặc biệt là ion clorua, trong cơ chế tạo lỗ xốp trên bề mặt titan vẫn chưa được khảo sát một cách toàn diện và hệ thống. Do vậy, mục tiêu của đề tài này là nghiên cứu chế tạo lớp phủ xốp trên bề mặt titan bằng phương pháp điện hóa, sử dụng hệ dung dịch gồm ion florua và ion clorua. Đồng thời đánh giá các đặc trưng bề mặt như hình thái, thành phần nguyên tố, góc thấm ướt, ăn mòn điện hóa và tương tác sinh học tế bào để định hướng ứng dụng cấy ghép y sinh.

THỰC NGHIỆM

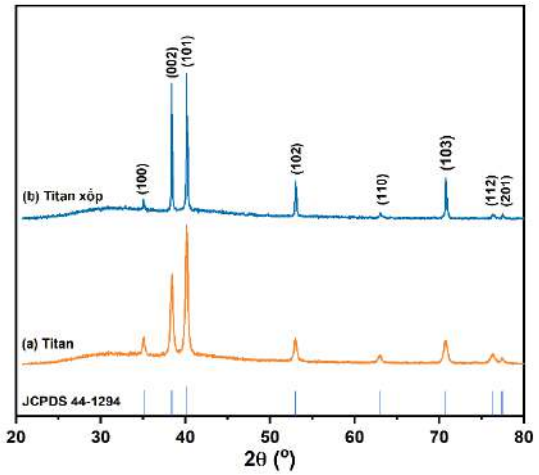
Quá trình tạo cấu trúc xốp trên bề mặt titan thực hiện theo các bước sau. Đầu tiên, mẫu titan thương mại tinh khiết (10×10×1 mm; Hàn Quốc) được làm sạch và đánh bóng sơ bộ bằng giấy nhám có độ nhám 400 và 1000 để loại bỏ các lớp oxit và tạp chất trên bề mặt. Sau đó, mẫu được làm sạch bằng cách rung siêu âm trong nước cất và ethanol trong vòng 5 phút và sấy khô ở 60 °C.

Mẫu titan xốp được chế tạo bằng phương pháp điện hóa. Dung dịch điện ly được chuẩn bị với 1,6mM $ErCl_3.6H_2O$ (Mỹ; 99,9 %) và 1,18 M NH_4F (Mỹ; 98,0 %) trong hỗn hợp nước cất/etylene glycol (Đức; 99,5 %), theo tỉ lệ xấp xỉ 2:98 (v/v). Quá trình điện hóa được tiến hành ở nhiệt độ phòng sử dụng điện áp một chiều 100 V trong thời gian 10 phút. Sau đó, mẫu titan xốp được làm sạch siêu âm bằng nước cất trong 5 phút và sấy khô.

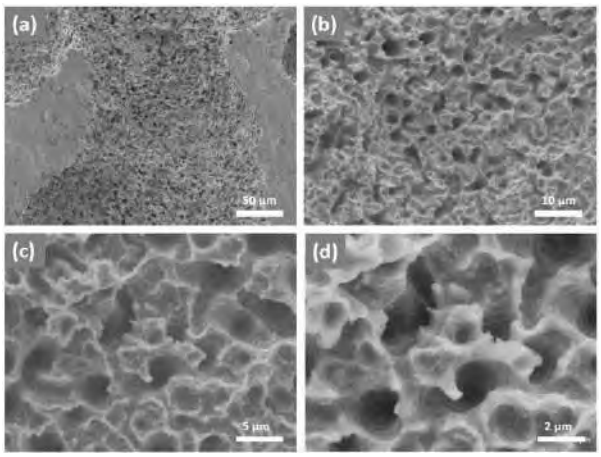
Hình thái cấu trúc vật liệu được quan sát bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM), thành phần nguyên tố được xác định bằng phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX). Cấu trúc tinh thể của vật liệu được phân tích bằng phổ nhiễu xạ tia X (XRD). Đặc tính ưa nước được đánh giá thông qua phép đo góc thấm ướt. Khả năng chống ăn mòn trong môi trường mô phỏng dịch cơ thể (SBF) được khảo sát bằng phương pháp đo đường cong phân cực Tafel. Ngoài ra, khả năng bám dính và phát triển của tế bào được đánh giá sơ bộ qua thử nghiệm nuôi cấy *in vitro*. Tế bào NBS được nuôi cấy trên mẫu titan xốp trong 48 giờ trong môi trường DMEM có chứa 10 % FBS ở 37 ^oC, 5 % CO_2 trong thiết bị chuyên dụng, sau đó cố định và nhuộm huỳnh quang bằng DAPI và phalloidin 555. Mẫu được quan sát bằng kính hiển vi huỳnh quang quét laser đồng tiêu (CLSM, FV3000RS, Olympus, Nhật Bản) để đánh giá sự phân bố và hình thái của tế bào.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu titan trước và sau khi xử lý điện hóa được trình bày ở hình 1. Mẫu titan nguyên chất cho thấy các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng tại các góc 2θ ≈ 35,2°; 38,4°; 40,1°; 53,0° và 70,7° tương ứng với các mặt (100), (002), (101), (102) và (103) của pha tinh thể Ti theo cơ chế mạng lục phương xếp chặt (hcp), phù hợp với dữ liệu thẻ chuẩn (JCPDS 44-1294) [11]. Đáng chú ý, mẫu titan xốp thể hiện cường độ các đỉnh nhiễu xạ cao hơn so với mẫu titan nguyên bản. Hiện tượng này có thể bắt nguồn từ sự thay đổi hình thái bề mặt sau quá trình điện hoá vốn tạo ra cấu trúc rỗ xốp với diện tích bề mặt lớn hơn và nhiều vị trí tán xạ hiệu quả. Nhờ đó, cường độ tín hiệu nhiễu xạ quan sát được tăng lên. Do vậy, sự gia tăng này phản ánh đặc trưng hình thái bề mặt của mẫu titan xốp.

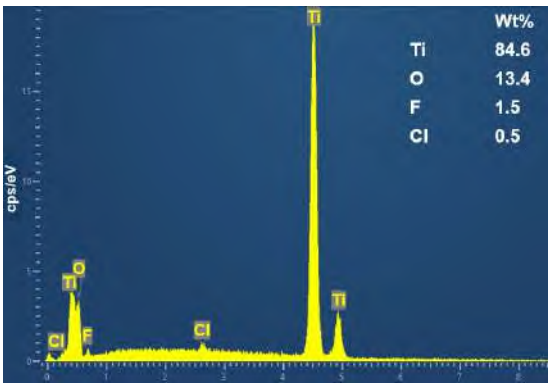


Hình 1: Giản đồ XRD (a) titan và (b) titan xốp



Hình 2: Ảnh SEM của titan xốp ở các độ phóng đại (a) 500x; (b) 1500x; (c) 4000x; (d) 6000x

Hình 2 mô tả ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) của mẫu titan xốp. Ở độ phóng đại 500x (Hình 2a), có thể quan sát rõ vùng bề mặt bị điện hóa với mật độ cao các rãnh và hố xốp so với vùng titan nền. Tăng độ phóng đại lên 1500-6000x (Hình 2b-d) cho thấy rõ cấu trúc vi xốp phân bố dày đặc và liên kết với nhau, tạo thành mạng lưới lỗ xốp liên tục trên bề mặt. Kết quả phân tích hình ảnh bằng phần mềm ImageJ cho thấy đường kính trung bình của các lỗ xốp khoảng 3,07 µm. Độ xốp bề mặt ước tính đạt khoảng 80 %, vượt ngưỡng 26 % - giá trị được xem là tối thiểu cần thiết để đảm bảo mô đun đàn hồi thấp và tăng khả năng bám dính tế bào trong các ứng dụng cấy ghép y sinh [12].



Hình 3: Giản đồ EDX của titan xốp

Giản đồ EDX (Hình 3) cho thấy sự hiện diện rõ rệt của các nguyên tố: Ti (84,6 wt%), O (13,4 wt%), cùng một lượng nhỏ F (1,5 wt%) và Cl (0,5 wt%). Hàm lượng cao của titan và oxy là đặc trưng cho lớp oxit titan hình thành trên bề mặt sau quá trình điện hóa, đóng vai trò quan trọng trong việc tạo nên cấu trúc xốp, cải thiện tính chất bề mặt như khả năng chống ăn mòn và độ tương thích sinh học. Đặc biệt, sự có mặt của ion F^- và Cl^- chứng minh vai trò quan trọng của chúng trong cơ chế ăn mòn và tạo xốp trong quá trình xử lý điện hóa.

Cơ chế hình thành lỗ xốp trên bề mặt titan được giải thích dựa trên sự tương tác điện hóa giữa các ion Cl^-, ion F^- và bề mặt titan dưới tác dụng của điện trường cao. Ion Cl^- đóng vai trò chủ đạo trong việc ăn mòn điện hóa, tạo các hố xốp ban đầu và kích hoạt quá trình tạo lỗ. Trong khi đó, ion F^- có khả năng tạo phức mạnh với Ti^{4+}, giúp hòa tan cục bộ lớp oxit hình thành trên bề mặt, dẫn đến việc mở rộng và duy trì các lỗ xốp. Tại anốt, các phản ứng chính diễn ra như sau:

$$2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e^- \quad (1)$$

$$2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^- \quad (2)$$

$$TiO_2 + 6F^- + 4H^+ \rightarrow [TiF_6]^{2-} + 2H_2O \quad (3)$$

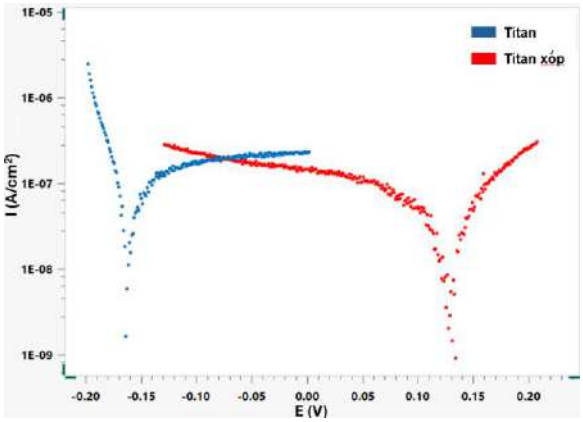
Tại catốt xảy ra phản ứng khử của nước:

$$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^- \quad (4)$$

Hình 4 mô tả đường cong Tafel thể hiện đặc tính điện hóa của mẫu titan và titan xốp, hình dạng của các đường cong này khác nhau rõ rệt, các kết quả đo từ đường cong Tafel thu được ở Bảng 1.

Bảng 1: Thông số điện hóa của titan và titan xốp

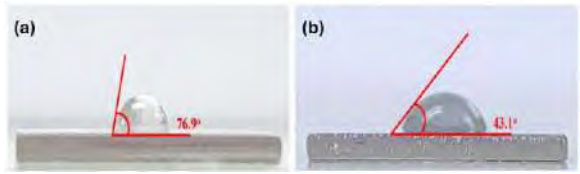
Mẫu	E_{corr} (V)	I_{corr} (A/cm^2)	R_p (Ω)
Titan	-0,1621	7,938x10^{-8}	124600
Titan xốp	+0,1293	6,885x10^{-8}	465700



Hình 4: Đường cong phân cực Tafel của titan và titan xốp trong dịch mô phỏng cơ thể SBF

Giá trị điện thế ăn mòn (E_{corr}) của mẫu titan xốp là +0,1293 V, cao hơn đáng kể so với mẫu titan chưa xử lý (-0,1621 V). Sự tăng E_{corr} cho thấy bề mặt titan xốp trở nên kém hoạt động hóa học hơn titan chưa xử lý trong môi trường SBF. Điều này được lý giải bởi sự hình thành lớp oxit bảo vệ đồng đều và dày đặc hơn trên bề mặt xốp trong quá trình điện hóa [13]. Mật độ dòng ăn mòn (I_{corr}) giảm nhẹ từ $7{,}938\times10^{-8}$ A/cm^2 (titan) xuống còn $6{,}885\times10^{-8}$ A/cm^2 (titan xốp). Giá trị này kết hợp với điện trở phân cực (R_p) cho thấy hiệu quả rõ rệt. Cụ thể, R_p tăng đáng kể từ 124600 Ω lên 465700 Ω sau xử lý điện hóa, phản ánh khả năng cản trở sự vận chuyển ion và electron qua lớp oxit bề mặt tăng lên [10]. Như vậy, cấu trúc titan xốp cho thấy sự cải thiện về điện thế ăn mòn và điện trở phân cực, giúp tăng độ bền sinh học của vật liệu trong môi trường mô phỏng dịch cơ thể [14].

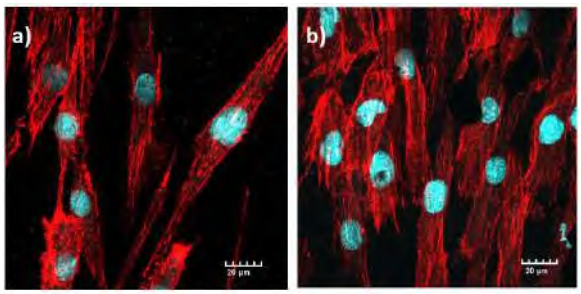
Tính ưa nước là một trong những yếu tố quan trọng ảnh hưởng đến khả năng bám dính và tăng sinh tế bào trên vật liệu cấy ghép. Hình 5 mô tả kết quả góc thấm ướt của giọt nước cất trên bề mặt titan (Hình 5a) và titan xốp (Hình 5b).



Hình 5: Góc thấm ướt của (a) titan và (b) titan xốp

Mẫu titan xốp cho giá trị góc thấm ướt là 43,1°, giảm 33,8° so với mẫu titan thường là 76,9°, cho thấy sự cải thiện đáng kể về tính ưa nước sau khi xử lý. Sự giảm góc thấm ướt do cấu trúc lỗ xốp phân bố dày đặc trên bề mặt, tăng diện tích tiếp xúc thực và

giảm góc thấm ướt. Điều này phù hợp với các nghiên cứu trước cho thấy bề mặt ưa nước hỗ trợ tốt hơn cho sự phát triển tế bào, nâng cao khả năng tương thích sinh học của vật liệu [12].



Hình 6: Ảnh CLSM cấu trúc tế bào NBS được nuôi cấy 48h trên (a) titan và (b) titan xốp

Tế bào NBS được nuôi cấy trên bề mặt mẫu trong 48 giờ, sau đó được cố định, nhuộm huỳnh quang và quan sát dưới kính hiển vi huỳnh quang laser quét đồng tiêu (CLSM). Hình 6 cho thấy hình ảnh tế bào trên bề mặt titan (a) và titan xốp (b) với nhân tế bào nhuộm xanh và hệ sợi actin nhuộm đỏ. Cả hai mẫu đều cho thấy sự bám dính rõ ràng của tế bào trên bề mặt. Tuy nhiên, mật độ tế bào trên bề mặt titan xốp cao hơn đáng kể so với titan nguyên chất. Điều này chứng tỏ cấu trúc xốp đã tạo điều kiện thuận lợi cho sự phát triển của tế bào, cho thấy tính tương thích sinh học cao sau xử lý.

KẾT LUẬN

Vật liệu titan xốp bề mặt đã được chế tạo thành công bằng phương pháp điện hóa ở nhiệt độ phòng. Cơ chế hình thành lỗ xốp được xác định là do sự ăn mòn anốt bởi ion Cl^- kết hợp với sự hòa tan lớp oxit TiO_2 bởi ion F^-. Kết quả SEM và EDX cho thấy cấu trúc xốp bề mặt đồng đều, với đường kính lỗ trung bình ~ 3,07 µm và thành phần chính gồm Ti và O. Mẫu titan sau xử lý thể hiện tính ưa nước tốt, khả năng chống ăn mòn cao, đồng thời hỗ trợ hiệu quả sự bám dính và phát triển của tế bào. Kết quả nuôi cấy tế bào NBS in vitro cho thấy tế bào bám dính và lan tỏa tốt trên bề mặt titan xốp, khẳng định vật liệu có tiềm năng cao ứng dụng trong lĩnh vực cấy ghép y sinh.

Lời cảm ơn: Nghiên cứu này được tài trợ bởi Qũy Phát triển khoa học và công nghệ Quốc gia (NAFOSTED) trong đề tài mã số 103.02-2023.93.

Tài liệu tham khảo

1. M. Geetha et al., Prog Mater Sci, 54, (2009).
2. C.N. Elias et al., JOM, 60 (2008).
3. M. Long et al., Biomaterials, 19 (1998).
4. D. Buser et al., J. Biomed Mater Res, 25 (1991).
5. A. Bandyopadhyay et al., JOM, 63 (2011).
6. X. Liu et al., Materials Science and Engineering R: Reports, 47 (2004).
7. A. Palmquist et al., Acta Biomater., 156, (2023).
8. W. Xue et al., Acta Biomater., 3 (2007).
9. M. Takemoto et al., Biomaterials, 27 (2006).
10. T. Hanawa, Front Bioeng Biotechnol, 7 (2019).
11. V.H. Pham et al., J Mater Chem, 22 (2012).
12. I. Gligor et al., Particulate Science and Technology, 31 (2013).
13. Y.T. Sul et al., Med Eng Phys, 23 (2001).
14. J. Jakubowicz et al., Metall Mater Trans A Phys Metall Mater Sci., 53 (2022).

ẢNH HƯỞNG CHIẾU SÁNG LED ĐA PHỔ LÊN SỰ SINH TRƯỞNG VÀ PHÁT TRIỂN CỦA CÂY MÙI (*Coriandrum sativum* L.)

Vũ Thị Nghiêm[1,*], Chu Thị Thu Hà[2], Tống Quang Công[1], Trần Quốc Tiến[1], Nguyễn Mạnh Hiếu[1], Tống Thị Hảo Tâm[3]

[1]Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, Số 18 Hoàng Quốc Việt, Nghĩa Đô, Hà Nội
[2]Viện Sinh học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, Số 18 Hoàng Quốc Việt, Nghĩa Đô, Hà Nội
[3]Khoa Công nghệ thông tin, Trường Công nghệ, Đại học kinh tế Quốc dân, Hà Nội

*Email: vtnghiem@ims.vast.ac.vn

Tóm tắt:

Những năm gần đây, nhiều nghiên cứu ứng dụng điốt phát quang (LED) trong chiếu sáng bổ sung kích thích tăng trưởng, tối ưu hóa năng suất và chất lượng cây trồng đã được công bố trên thế giới. Trong khi, vùng đỏ (R) và xanh lam (B) thúc đẩy quá trình quang hợp, thì một số vùng sóng khác như xanh lá cây (G) và đỏ xa (Fr) đóng vai trò là tín hiệu môi trường quan trọng làm tăng quá trình đồng hóa thúc đẩy tăng trưởng và tích lũy dưỡng chất trong cây. Trong nghiên cứu này, chúng tôi đánh giá ảnh hưởng chiếu sáng LED đa phổ bổ sung tới sự sinh trưởng và năng suất sinh khối tươi cây Mùi (*Coriandrum sativum* L.) trồng ngoài đồng ruộng. Sáu công trức chiếu sáng được phát triển từ hai nhóm phổ (R-B-G) và (R-B-G-Fr) ở độ rọi 120 $\mu mol.m^{-2}.s^{-1}$ với thời gian chiếu sáng 4, 6, 8 giờ/ngày và công thức đối chứng được sử dụng. Kết quả cho thấy, nhóm phổ (R-B-G) làm chiều cao cây giảm so với đối chứng và thấp nhất ở công thức CT3 (R-B-G, 8 giờ/ngày, 120 $\mu mol.m^{-2}.s^{-1}$). Trong khi, ở nhóm phổ (R-B-G-Fr), chiều cao cây tăng tuyến tính cùng với thời gian gian chiếu sáng và cao nhất đạt 135,44 cm ở công thức (R-B-G-Fr, 8 giờ/ngày, 120 $\mu mol.m^{-2}.s^{-1}$). Về sinh khối tươi, cả hai nhóm phổ đều ảnh hưởng tích cực tới sinh khối cây. Trong đó, công thức cho sinh khối lớn nhất là CT5 (R-B-G-Fr, 6 giờ/ngày, 120 $\mu mol.m^{-2}.s^{-1}$) đạt 162.80 g/cây, tăng 42,94 %, công thức tăng ít nhất là CT4 ((R-B-G-Fr, 4 giờ/ngày, 120 $\mu mol.m^{-2}.s^{-1}$) tăng 13,02 % so với đối chứng.

Từ khóa: Chiếu sáng LED đa phổ bổ sung, chiều cao, sinh khối tươi, cây mùi (*Coriandrum sativum* L.,).

GIỚI THIỆU

Cây Mùi (*Coriandrum sativum* L.,) là một loại thảo dược thơm thuộc họ Hoa tán (Apiaceae), được đánh giá cao trên toàn thế giới nhờ ứng dụng trong ẩm thực và y học [1, 2]. Từ lâu, tại Ấn Độ, cây được dùng để điều trị các bệnh tiêu hóa, hô hấp và tiết niệu; ở Pakistan, được sử dụng cho các chứng đầy hơi, kiết lỵ, tiêu chảy và nôn mửa [3]. Các bộ phận trên mặt đất của cây giàu hợp chất sinh học, đặc biệt là linalool và axit petroselinic, mang lại các hoạt tính kháng khuẩn, chống oxy hóa, bảo vệ thần kinh, chống đái tháo đường và chống viêm. Cây Mùi được công nhận là thực phẩm chức năng và dược phẩm dinh dưỡng, có tác dụng bảo quản, giải độc và bảo vệ tim mạch [4-6]. Nó có khả năng giảm độc tính của kim loại nặng [4, 7] và hỗ trợ sức khỏe tim mạch thông qua nhiều cơ chế khác nhau [8], tiềm năng bảo vệ thần kinh chống lại stress oxy hóa và suy giảm vận động do phơi nhiễm thủy ngân [9], cũng như giảm viêm não, tổn thương oxy hóa và lão hóa tế bào ở chuột béo phì do chế độ ăn giàu chất béo [10]. Ngoài các ứng dụng y học, cây Mùi còn được sử dụng trong bảo quản thực phẩm, dược phẩm [11, 12]. Tinh dầu cây Mùi đã được ứng dụng trong các hệ nano nhũ tương, phân hủy sinh học, ví dụ như công thức kefiran-tinh dầu Mùi (0,5 % và 1,5 % tương ứng) thể hiện độ bền nhiệt xuất sắc và khả năng diệt khuẩn hiệu quả trong bảo quản phô mai [13]. Thị trường rau Mùi toàn cầu, được định giá 4,51 tỷ USD vào năm 2024, dự kiến đạt 8,84 tỷ USD vào năm 2030 (CAGR = 10,1 %) [14]. Điều này, thúc đẩy các chiến lược canh tác nhằm gia tăng sinh khối, tối ưu hàm lượng và thành phần tinh dầu, cũng như nâng cao chất lượng chức năng.

Trong các yếu tố môi trường, ánh sáng là một trong những yếu tố quan trọng nhất ảnh hưởng đến điều hòa quá trình quang hợp, sinh tổng hợp các hợp chất thứ cấp và sự phát triển tổng thể của cây [15]. Những năm gần đây, đèn điốt phát quang (LED) đã trở thành công nghệ chiếu sáng ưu tiên trong nông nghiệp nhờ khả năng điều chỉnh phổ, hiệu suất cao và khả năng kiểm soát chính xác phổ và liều chiếu. Đặc biệt đối với cây tinh dầu nói chung và cây Mùi nói riêng, nhiều nghiên cứu ứng dụng chiếu sáng LED đã mang lại giá trị kinh tế cao do kích thích tăng trưởng làm tăng cả năng suất và giá trị dinh dưỡng cho cây. Trong các vùng phổ, sắc tố diệp lục chủ yếu hấp thụ ánh sáng đỏ (R) và xanh lam (B), làm cho hai vùng này trở thành nguồn năng lượng hiệu quả nhất cho cây. Kết hợp R và B LED đã được

nghiên cứu rộng rãi cho cây Mùi. Qi Gao và cs (2022) [16] đã so sánh các tỷ lệ R:B từ 100 % R đến 100 % B dưới cường độ 200 $\mu mol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$ (với chu kỳ sáng/tối là 16/8 giờ). Công thức 3R:1B cho sự sinh trưởng tốt nhất, tăng khối lượng tươi rễ lần lượt 105,85 % và 36,50 %, khối lượng tươi lá lần lượt 28,95 % và 29,75 %, tổng năng suất lần lượt 16,11 % và 30,61 % so với chiếu đơn sắc R và B, đồng thời tăng mật độ khí khổng, hàm lượng diệp lục và tốc độ quang hợp. Naznin et al. (2016) [17] cho thấy ánh sáng pha trộn R:B giúp tăng số chồi, sinh khối và hoạt tính chống oxy hóa so với 100 % R; sinh khối đạt cao nhất ở tỷ lệ 10:1, trong khi hoạt tính chống oxy hóa cao nhất ở tỷ lệ 5:1. Goswami et al. (2024) [18] cho thấy ánh sáng 100 % B cho sinh khối cao nhất, trong khi phổ 50R:50B tối ưu hóa hiệu quả quang hợp, hàm lượng axit ascorbic, đường hòa tan và các hợp chất bay hơi. Những kết quả này nhấn mạnh việc điều chỉnh tỷ lệ R:B phù hợp có thể tối đa hóa cả năng suất và chất lượng ở cây Mùi. Cường độ ánh sáng và chu kỳ chiếu sáng ảnh hưởng đáng kể đến hình thái và quang hợp của cây Mùi. Wang et al. (2024) nhận thấy rằng ánh sáng cường độ cao liên tục (400 $\mu mol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$, 24 L cho năng suất cao nhất nhưng làm giảm hiệu suất quang hợp và hiệu quả sử dụng năng lượng, trong khi cường độ thấp và chu kỳ ngắn ức chế sinh trưởng. Sự cân bằng tối ưu giữa năng suất và hiệu quả năng lượng đạt được ở 200 $\mu mol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$ với chu kỳ chiếu sáng 16 giờ (DLI: 11,52 $mol \cdot m^{-2} \cdot ngày^{-1}$).

Ngoài ánh sáng R và B, các bước sóng xanh lục (G) và đỏ xa (Fr) là những tín hiệu quan trọng cho tăng trưởng và trao đổi chất [19]. Ở cây Mùi, bổ sung Fr vào phổ B-R-W (trắng) (R70:B20:W10) làm tăng chiều cao, khối lượng tươi, chiều dài đốt thân và diện tích lá [20], bổ sung 6 % Fr vào phổ RB làm tăng tổng hàm lượng phenolic và axit ascorbic [21]. Phổ cân bằng (R50:G50:B50) cải thiện tích lũy diệp lục, carotenoid và chất chống oxy hóa, cường độ B cao hơn (R50:G50:B200) thúc đẩy sản xuất flavonoid và phenolic [22]. Phổ RGB làm tăng phần lớn các hợp chất hương thơm, bao gồm E-(2)-decenal [23]. Trong hệ thống thủy canh [24] cho thấy điều kiện chiếu sáng tối ưu cho cây Mùi có phổ (53 % R, 5 % G, 13 % B, 29 % FR) ở cường độ 200 $\mu mol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$, 16 giờ/ngày, giúp tối đa hóa sinh khối, vitamin C và hàm lượng phenolic, đồng thời duy trì hiệu quả sử dụng năng lượng cao. Như vậy, sự kết hợp ánh sáng hỗn hợp gồm R và B với G và Fr đã được nghiên cứu rộng rãi trong môi trường kiểm soát nói chung và cây Mùi nói riêng, nhưng ứng dụng của chúng trong canh tác ngoài đồng còn hạn chế. Điều kiện đồng ruộng có sự biến động lớn hơn về nhiệt độ, độ ẩm và cường độ, đồng thời khác biệt đáng kể so với hệ thống trong nhà về thành phần phổ và tổng bức xạ. Nghiên cứu này đánh giá ảnh hưởng của chiếu sáng LED đa phổ bổ sung với hai nhóm phổ (R-B-G) và (R-B-G-Fr) có thời lượng chiếu sáng khác nhau đến chiều cao và sinh khối tươi của cây Mùi trồng ngoài đồng tại Hà Nội, Việt Nam.

THỰC NGHIỆM

Thí nghiệm được tiến hành tại Hà Nội, Việt Nam (N21°04′08″, E105°45′50″) từ tháng 10 năm 2023 đến tháng 3 năm 2024. Hạt giống Mùi được gieo vào tháng 10/2023, sau đó cây con được cấy vào các ô thí nghiệm từ tháng 01/2024. Thí nghiệm chiếu sáng bổ sung với 07 công thức khác nhau, được bố trí ngẫu nhiên, với 03 lần lặp lại, tổng cộng 21 ô thí nghiệm được thiết lập (Hình 1). Thời gian chiếu sáng bổ sung (9 tuần) từ 12/01/-09/3/2024, từ khi cây trồng sinh trưởng ổn định (mọc thêm 2-6 lá thật) đến khi thu hoạch (ra hoa và quả). Vào thời điểm bắt đầu chiếu sáng, độ cao trung bình cây tại ô thí nghiệm có sự đồng nhất đáng kể (~20,8 cm) (Bảng 2). Các yếu tố chăm sóc được áp dụng đồng đều tại các ô thí nghiệm. Mật độ thông lượng photon quang hợp của ánh sáng mặt trời trong thời gian thí nghiệm (PPFD, 400-700 nm) khoảng 16,26 $mol \cdot m^{-2} \cdot ngày^{-1}$, dữ liệu DLI từ SuntrackerTech [25].

Bảng 1: Các công thức chiếu sáng bổ sung.

Công thức	Tỷ lệ phổ sáng				Thời gian chiếu sáng LED (giờ)
	Red (%)	Blue (%)	G (%)	Fr (%)	
CT1	66,7	16,7	16,7	0	4
CT2	66,7	16,7	16,7	0	6
CT3	66,7	16,7	16,7	0	8
CT4	66,7	16,7	8,3	8,3	4
CT5	66,7	16,7	8,3	8,3	6
CT6	66,7	16,7	8,3	8,3	8
CT7	0	0	0	0	0

Chiếu sáng bổ sung được áp dụng trước khi mặt trời mọc và sau khi mặt trời lặn, nhằm kéo dài quang chu kỳ, và cây vẫn nhận được đầy đủ ánh sáng tự nhiên. Đèn LED được lắp cách ngọn cây 50 cm để đảm bảo phân bố ánh sáng đồng đều cả về cường độ và phổ. Độ rọi tại tán cây khoảng 120±5 $\mu mol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$, đủ hỗ trợ phản ứng sinh lý mà không gây tổn thương quang hoặc stress nhiệt [26]. Thông số về nguồn sáng trình bày trong Bảng 1.

Phương pháp xác định một số chỉ tiêu cây

Chiều cao cây (cm): Được xác định bằng cách đo chiều cao từ gốc sát mặt đất đến ngọn của cây; Sinh

khối tươi (g/cây): được xác định là sinh khối của toàn bộ phần trên mặt đất của cây.

Phương pháp xử lý số liệu

Tất cả dữ liệu thu thập được phân tích, xử lý bằng phần mềm IRRISTATphiên bản 5.0. Đối với các giá trị có ý nghĩa thống kê có giá trị trung bình sai khác (LSD) ở mức $p \leq 0,05$.

Hình 1: Hình ảnh thực nghiệm lúc ban ngày (bên trái) và ban đêm (bên phải)

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Ảnh hưởng của chiếu sáng LED đa phổ bổ sung tới chiều cao cây Mùi

Bảng 2. Chiều cao cây Mùi tại các công thức thí nghiệm

Công thức	Chiều cao tại T0 (cm)	Chiều cao tại T1 (cm)
CT1	$20,8^{a}$ ± 1,35	$127,71^{d}$± 0,50
CT2	$20,8^{a}$ ± 1,22	$129,22^{c}$± 0,10
CT3	$20,9^{a}$ ± 1,28	$127,88^{d}$± 0,54
CT4	$20,9^{a}$ ± 1,37	$130,43^{b}$± 1,54
CT5	$20,7^{a}$ ± 1,25	$131,71^{b}$± 0,63
CT6	$20,8^{a}$ ± 1,33	$133,80^{a}$± 2,23
CT7	$20,8^{a}$ ± 1,23	$129,71^{c}$± 0,25
5%LSD	0,06	1,73

Ghi chú: T0: lúc bắt đầu chiếu sáng, T1: lúc thu hoạch. Các số có cùng chữ cái theo sau trong mỗi hàng khác biệt không có ý nghĩa ở mức P < 0,05.

Trong các điều kiện ánh sáng bổ sung khác nhau, cây Mùi biểu hiện chiều cao thay đổi không lớn (Bảng 2). Khi bắt đầu chiếu sáng bổ sung, chiều cao cây trung bình là 20,8±1,29 cm. Sau 9 tuần chiếu sáng bổ sung, chiều cao cây Mùi thay đổi khác nhau, mặc dù sự khác biệt không có ý nghĩa thống kê (p = 0,06) (Bảng 1). Nhìn chung, nhóm phổ R-B-G (CT1, CT2, CT3) làm giảm chiều cao cây cao hơn so với đối chứng (CT7). Cụ thể chiều cao trung bình dao động từ 127.71 cm (CT1), 127,88 cm (CT3) đến 129,22 cm (CT2). Tác động ức chế lên chiều cao cây có thể là do ánh sáng G thâm nhập sâu hơn vào tán cây, cho phép các lá phía dưới nhận được tín hiệu ánh sáng. Phản ứng tránh bóng râm của cây bị giảm, tức là sự kéo dài thân cây bị giảm [27]. Kết quả này phù hợp với húng quế và cà chua [28]. Trong khi đó, nhóm phổ R-B-G-FR (CT4, CT5, CT6) lại thúc đẩy chiều cao cây vượt trội hơn đối chứng, và chiều cao cây lớn nhất ở CT6, chiều cao trung bình đạt 133,80 cm, tiếp theo là CT5 đạt 131,71 cm và thấp nhất là CT4 đạt 130,43 cm. Kết quả này phù hợp với một số nghiên cứu gần đây cho rằng, bổ sung ánh sáng Fr làm tăng trưởng về chiều cao thông qua việc mở và đóng khí khổng, từ đó tác động tích cực đến chiều cao cây trồng [19].

Ảnh hưởng của chiếu sáng LED đa phổ bổ sung tới sinh khối tươi của cây Mùi

Bảng 3: Năng suất sinh khối tươi cây Mùi sau 9 tuần chiếu sáng bổ sung

Công thức	Năng suất sinh khối tươi (g/cây)	Tăng so với ĐC
CT1	$157,29^{b}$±0,85	38,11 %
CT2	$135,24^{d}$±2,24	18,75 %
CT3	$128,75^{e}$±0,53	13,05 %
CT4	$128,72^{e}$±0,54	13,02 %
CT5	$162,80^{a}$±4,23	42,94 %
CT6	$144,22^{c}$±0,04	26,63 %
CT7	$113,89^{f}$±0,42	0 %
5%LSD	3,39	

Ghi chú: Các số có cùng chữ cái theo sau trong mỗi hàng khác biệt không có ý nghĩa ở mức P < 0,05.

Sau 9 tuần thí nghiệm, sinh khối tươi ở tất cả các công thức được chiếu sáng LED bổ sung đều cao hơn so với công thức đối chứng (Bảng 3). Tuy nhiên, sinh khối tươi trung bình ở nhóm phổ R-B-G (CT1, CT2, CT3) tăng lên tỷ lệ nghịch với thời gian chiếu sáng bổ sung. Cụ thể, sinh khối tươi cao nhất đạt 157,29 g/cây tăng ~38,11 % tại CT1, tiếp theo là công thức CT2 đạt 135,24 g/cây, tăng 18,75 % và thấp nhất là 128,75 g/cây tăng 13,05 % tại CT3 so với đối chứng. Sự gia tăng sinh khối tươi tỷ lệ nghịch với thời gian chiếu sáng có thể bắt nguồn từ tác động ức chế chiều cao do thành phần ánh sáng xanh lá cây (G). Trong điều kiện này, cây chỉ phát triển tối ưu khi nhận ánh sáng ở mức vừa phải; khi thời gian chiếu sáng kéo dài quá mức, sự phát triển bị ức chế, dẫn đến giảm sinh khối. Kết quả này phù hợp với quan sát trên cây húng quế [29]. Trong nhóm phổ bổ sung thêm đỏ xa (R-B-G-Fr) (CT4, CT5, CT6), sinh khối cao nhất tại CT5 (thời gian chiếu 6 giờ/ngày) đạt giá trị cao nhất là 162,80 g/cây tăng 42,94 %, tiếp theo là công thức CT6 , đạt 144,22 g/cây tăng 26,63 % và thấp nhất là 128,72 g/cây tăng 13,02 % tại CT4 so với đối chứng. Như vậy, với nhóm phổ này, thời gian chiếu sáng tối ưu để kích thích sinh trưởng của cây là 6 giờ/ngày. Hiệu ứng này có thể được lý giải bởi tác động cộng hưởng giữa ánh sáng G và Fr: trong khi Fr thúc đẩy sự gia tăng chiều cao thông qua cơ chế điều hòa đóng mở khí khổng, thì ánh sáng G với khả năng xuyên sâu vào tán lá kích thích các lá bên trong, giúp cây

tiếp tục sinh trưởng và tích lũy sinh khối. Tuy nhiên, khi thời gian chiếu sáng kéo dài đến 8 giờ/ngày, mức chiếu sáng vượt ngưỡng tối ưu, gây ức chế phát triển và làm giảm sinh khối. Kết quả này phù hợp với các nghiên cứu gần đây cho thấy bổ sung ánh sáng đỏ xa (Fr) vào phổ RB đã được chứng minh làm tăng đáng kể sinh khối tươi và diện tích lá ở cây Mùi [20], đồng thời thúc đẩy sự gia tăng sinh khối tươi hơn 70 % ở rau diếp lá đỏ và 56 % ở rau diếp lá xanh, cũng như làm tăng khối lượng khô 46-77 % và diện tích lá thêm 58-75 % ở rau diếp [30].

KẾT LUẬN

Nhìn chung, hai nhóm phổ (R:B:G) và (R:B:G:Fr) bao gồm sáu công thức ánh sáng bổ sung đã làm tăng đáng kể sinh khối tươi của cây Mùi so với đối chứng chỉ nhận được ánh sáng mặt trời tự nhiên. Về chiều cao, nhóm phổ chứa ánh sáng G có xu hướng làm cây giảm chiều cao, trong khi đó nhóm phổ chứa đỏ xa làm tăng cả chiều cao của cây Mùi. Với công thức cho sinh khối cao nhất là CT5 (R-B-G-Fr, 120 $\mu mol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$, 6 giờ/ngày) đạt 162,80 g/ cây tăng gần 43%, tiếp theo là CT1 ((R-B-G, 120 $\mu mol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$, 4 giờ/ngày) đạt 157,29 g/cây tăng 38 %, các công thức còn lại dao động từ 13 % (CT3,4) đến 26,63 % (CT6) so với đối chứng. Đây là các kết quả bước đầu, các đánh giá sâu hơn về chất lượng và năng suất tinh dầu sẽ được thực hiện trong nghiên cứu tiếp theo. Kết quả này mở ra hướng nghiên cứu và ứng dụng LED đa phổ trong canh tác cây Mùi nói riêng và cây nông nghiệp nói chung nhằm tăng năng suất cây trồng.

Lời cảm ơn: Công trình này được thực hiện với sự hỗ trợ của đề tài CSCL, Viện Khoa học vật liệu, mã số CSCL04.01/23-24.

Tài liệu tham khảo

1. M. Moniruzzaman et al., Bangladesh Journal of Agricultural Research, 39, 2, 359-37 (2014).
2. S.K. Meena et al., Ecoscan, 6, 69-73 (2014).
3. B. Laribi et al., Fitoterapia, 103, 9-26 (2015).
4. S. Mandal et al., Asian Pacific Journal of Tropical Biomedicine, 5, 6, 421-428 (2015).
5. H.H. Lin et al., Scientific Reports, 12, 1, 21139, (2022).
6. R.D.I. Molina et al., Industrial crops and products, 151, 112380 (2020).
7. N.G. Sahib et al., Phytotherapy research, 27, 10, 1439-1456 (2013).
8. N.N. Mahleyuddin et al., Molecules, 27, 1, 209 (2021).
9. K.E. Rodrigues et al., Food and Chemical Toxicology, 133, 110755 (2019).
10. N.S. Hardiany et al., Scientific reports, 14, 1, 603 (2024).
11. M. Bogavac et al., Journal of Applied Microbiology, 119(3), 697-710 (2015).
12. L. Dėnė et al., Frontiers in Plant Science, 13, 1098048 (2023).
13. G.A. Cruz et al., Brazilian Chemical Society, 36, 4, e-20240187 (2024).
14. https://virtuemarketresearch.com/report/coriander-produce-market
15. Q. Li et al., Environmental and experimental botany, 67, 1, 59-64 (2009).
16. Q. Gao et al.,. Horticulturae, 8, 12, 1165 (2022).
17. N.T. Naznin et al., In VIII International Symposium on Light in Horticulture, 1134, 223-230 (2016).
18. A. Goswami et al., Environmental and Experimental Botany, 228, 106021 (2024).
19. H. Dou et al., Horticulturae, 3, 2, 36 (2017).
20. B. Matysiak et al., Acta Scientiarum Polonorum Hortorum Cultus, 20, 2, 13-22 (2021).
21. D.T. Nguyen et al., Horticultural Science and Biotechnology, 95, 3, 356-363 (2020).
22. H.H. Lin et al., Scientific Reports, 12, 1, 21139 (2022).
23. McAusland et al., Frontiers in Plant Science, 11, 505902 (2020).
24. M. Sotelo et al., Agronomy, 15, 6, 1363 (2025).
25. https://dli.suntrackertech.com/.
26. P. Ptak et al., Energies, 14, 6, 1612 (2021).
27. S. Zhao et al., Sci. Hortic., 338, 113746 (2024).
28. Y. Chen et al., Journal of experimental botany, 75, 18, 5655-5666 (2024).
29. L. Sipos et al., Scientia Horticulturae, 289, 110486 (2021).
30. W. Jin et al., Frontiers in plant science, 11, 609977 (2021).

NGHIÊN CỨU PHÁT TRIỂN MÀNG COMPOSITE SINH HỌC PBAT/PBS-ĐỊNH HƯỚNG CHO ỨNG DỤNG BAO BÌ THỰC PHẨM

Lê Thiên Đỉnh[1,2,*], Phạm Huy Lâm[1,2], Trần Lê Anh Thông[1,2], Nguyễn Thị Mỹ Kiều[1,2], Lê Thanh Huy[1,2], Hà Thúc Chí Nhân[1,2], Vũ Tiến Trung[1,2]

[1]Khoa Khoa học và Công nghệ Vật liệu, Trường Đại học Khoa học tự nhiên, Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh
[2]Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh

*Email: ltdinh98khvl@mail.com

Tóm tắt:

Ô nhiễm nhựa đang trở thành một vấn đề môi trường nghiêm trọng, đặt ra nhu cầu cấp thiết về các vật liệu phân hủy sinh học có hiệu suất cao và chi phí hợp lý. Nghiên cứu này tập trung vào việc phát triển màng composite dựa trên poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) và poly(butylene succinate) (PBS) kết hợp với tinh bột biến tính (TB), định hướng ứng dụng trong bao bì thực phẩm. Các mẫu màng với hàm lượng TB khác nhau (10-30 wt%) được chế tạo và đặc trưng bằng các phương pháp thử cơ lý, phân tích nhiệt (DSC), phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FT-IR), độ thấm hơi nước (WVP) và khảo sát bảo quản thực phẩm. Kết quả cho thấy sự bổ sung TB làm giảm nhẹ độ bền kéo từ 21,5 MPa xuống 17,2 MPa nhưng tăng độ giãn dài khi đứt lên trên 300 %, đồng thời cải thiện đáng kể khả năng rào cản hơi nước với giá trị WVP giảm gần 20 % so với mẫu nền PBAT/PBS. Thử nghiệm bảo quản rau tươi cho thấy màng PBAT/PBS/TB20 giúp kéo dài thời gian tươi thêm 4-5 ngày so với mẫu không bao gói. Những kết quả này chứng minh tính khả thi của màng PBAT/PBS/TB như một vật liệu bao bì phân hủy sinh học có giá thành cạnh tranh, góp phần thay thế nhựa truyền thống và đáp ứng xu hướng phát triển bền vững.

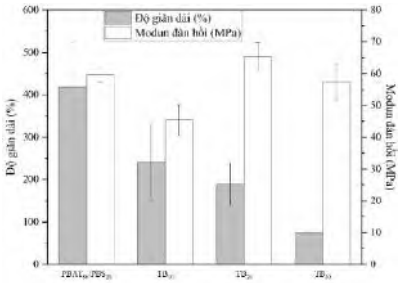
Từ khóa: PBAT, PBS, composite sinh học, bao bì thực phẩm.

GIỚI THIỆU

PBS là một polyester aliphatic bán tinh thể thân thiện với môi trường và tiết kiệm năng lượng, poly (butylene succinate) (PBS) có độ bền cao, khả năng phân hủy sinh học và độ truyền qua oxy thấp. Mặt khác, PBS có độ bền kéo và khả năng phân hủy sinh học thấp hơn so với các copolymer của nó [1]. Do đó, để cải thiện các đặc điểm này, PBS có thể được pha trộn với các polymer phân hủy sinh học khác, chẳng hạn như poly (butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) thể hiện tính chất nhiệt và cơ học tốt với độ bền kéo. Polymer này có thể được sử dụng để sản xuất màng, do tính linh hoạt và độ bền cao của nó. PBAT là copolymer của butylene glycol adipate và butylene terephthalate, có độ dẻo và độ giãn dài tuyệt vời khi đứt, tính chịu nhiệt tốt. Chính vì vậy, việc triển khai "Nghiên cứu chế tạo màng film hỗn hợp PBAT/PBS kết hợp tinh bột biến tính, định hướng chế tạo màng film bảo quản thực phẩm" bằng phương pháp trộn nóng chảy và thổi màng film với mục đích giảm thiểu gánh nặng cho môi trường đi kèm với chi phí sản xuất và giá thành sản phẩm mang tính cạnh tranh ở Việt Nam hiện nay có ý nghĩa thực tiễn to lớn.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Tính chất cơ lý



Hình 1: Biểu đồ kết quả phân tích độ bền kéo của màng $PBAT_{80}/PBS_{20}$ và hỗn hợp với hàm lượng tinh bột thay đổi với 10wt% tinh bột (TB_{10}); với 20wt% tinh bột (TB_{20}) và 30wt% tinh bột (TB_{30})

Mẫu được chuẩn bị theo chuẩn ASTM D882 được thực hiện đo trên thiết bị đo cơ tính vạn năng của hãng YangYi. Biểu đồ độ bền kéo của PBAT/PBS (80/20) và hỗn hợp của chúng với các tỷ lệ tinh bột được thể hiện trong Hình 1. Độ giãn dài khi đứt biểu thị cho tính dẻo dai và mô đun đàn hồi biểu thị cho độ cứng và khả năng chống lại lực tác dụng lên màng. Các cột bên trái cho thấy xu hướng độ giãn dài khi đứt của màng giảm dần khi bổ sung thêm thành phần TB với 250 % độ biến dạng đạt được ở

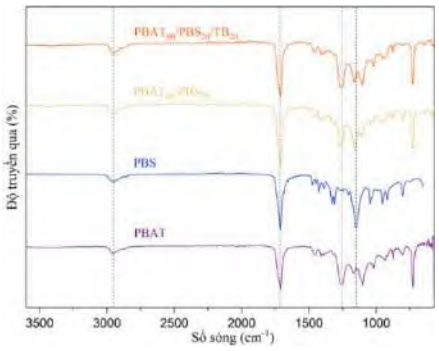
tỷ lệ TB là 10wt% (TB10) giảm xuống 60 % độ biến dạng với tỷ lệ TB là 30wt% (TB_{30}).

Điều này được giải thích dựa trên cấu trúc phân tử ba thành phần không có các nhóm chức có thể tương tác với nhau dẫn đến sự tách pha trong hỗn hợp. Sự pha trộn gây ra cấu trúc không đồng nhất và giảm độ bám dính giữa bề mặt liên diện pha polymer gây ra các điểm sai hỏng và giảm đi độ biến dạng của mẫu [2].

Với kết quả phân tích cho thấy PBAT đóng vai trò như là pha liên tục, PBS và TB đóng vai trò như pha phân tán và chất gia cường làm tăng mô đun đàn hồi của màng [3].

FT-IR

Phổ FTIR của PBAT, PBS và hỗn hợp của chúng được hiển thị trong Hình 2. Đỉnh tại 917cm^{-1} tương ứng với sự uốn cong -C-OH trong các nhóm carboxylic acid của PBS. Các dải ở 1044-1046 cm^{-1} là dao động kéo giãn -O-C-C- của PBS. Những đỉnh trong khoảng 1144-1264cm^{-1} là kết quả từ dao động kéo giãn nhóm -C-O-C- thuộc liên kết ester. Dải tại vùng 1710-1713cm^{-1} thuộc về dao động kéo giãn C=O của nhóm ester. Trong khi đó, các đỉnh tại 1330 cm^{-1} và 2945 cm^{-1} chỉ dao động biến dạng đối xứng và bất đối xứng của nhóm -CH_2- trong chuỗi polymer PBS [4]. Ở phổ của PBAT, các đỉnh kéo giãn đặc trưng của nhóm phenyl C=C xuất hiện ở 1505 cm^{-1} và 1459 cm^{-1}. Các đỉnh ở 1410 cm^{-1} và 1390 cm^{-1} tương ứng với các dao động uốn cong mặt phẳng trans-CH_2-, trong khi ở 1268 cm^{-1} được gán cho các dao động kéo giãn bất đối xứng C-O. Các đỉnh ở 873 cm^{-1} và 727 cm^{-1} đại diện cho dao động uốn ngoài mặt phẳng của vòng phenyl [4].



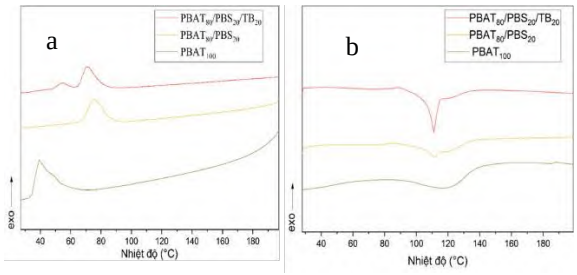
Hình 2: Phổ hồng ngoại của PBAT, PBS và các hỗn hợp $PBAT_{80}/PBS_{20}$, $PBAT_{80}/PBS_{20}/TB_{20}$

Các đỉnh hấp thụ được gán cho các dao động kéo giãn đối xứng và bất đối xứng của các nhóm CH_2 xuất hiện ở 2960 cm^{-1} và 2873 cm^{-1}. Điều đáng nói là trong PBAT tinh khiết, sự hấp thụ tương ứng với sự kéo giãn đối xứng của liên kết C-O đối với các thành phần adipate và terephthalate xuất hiện như một đỉnh rộng, cường độ cao ở mức 1172 cm^{-1} và như một đỉnh sắc và nhỏ hơn ở 1110 cm^{-1}.

Kết quả này cho thấy rằng trong PBAT được sử dụng, có nồng độ cao hơn của các phân đoạn vô định hình PBA aliphatic Với phổ hỗn hợp với 20wt% TB được thêm vào mẫu (TB20), các dao động đặc trưng của PBAT và PBS đều được xuất hiện lại trong phổ hỗn hợp TB_{20}. Tuy nhiên, với dao động xuất hiện tại vùng 950-920 cm^{-1} được coi là đặc trưng chỉ xuất hiện trong phổ hỗn hợp TB_{20} là dao động C-O của cấu trúc vòng pyranose của tinh bột cho thấy sự xuất hiện của TB trong mẫu hỗn hợp [5, 6].

DSC

Hình 3a cho thấy giản đồ nhiệt của quá trình làm nguội của các mẫu $PBAT_{100}$, mẫu hỗn hợp $PBAT_{80}/PBS_{20}$ và mẫu TB_{20} ở tốc độ 10 °C/phút, nhiệt độ tương ứng với đỉnh tỏa nhiệt chỉ ra nhiệt độ kết tinh nguội (Tcc) của các hỗn hợp. Tất cả các mẫu đều có các đỉnh tỏa nhiệt rõ ràng tương ứng với pha tinh thể. Với sự bổ sung chất hóa dẻo glycerol và nước, cấu trúc tinh thể của tinh bột thường bị xáo trộn và tồn tại ở trạng thái vô định hình. Đỉnh tỏa nhiệt xuất hiện ở 75 °C trong giản đồ nhiệt của hỗn hợp PBAT80/PBS20 liên quan đến nhiệt độ kết tinh nguội của PBS. Đối với hỗn hợp $PBAT_{80}/PBS_{20}/TB_{20}$, nhiệt độ kết tinh nguội là khoảng 70 °C. Kết quả chỉ ra rằng quá trình kết tinh của PBAT bị hạn chế bởi PBS và TB do khả năng trộn lẫn tốt của PBAT và PBS, bằng chứng là ở Bảng 3.1 độ kết tinh (χ_c) của hỗn hợp PBAT/PBS giảm còn 3,16 % [8, 9].

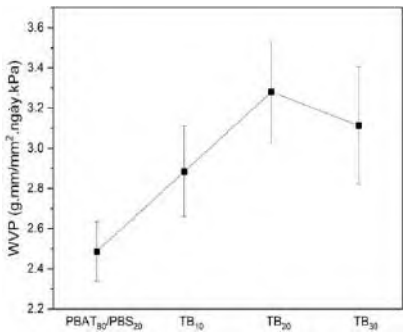


Hình 3: Giản đồ DSC a) kết tinh nguội, b) nóng chảy của $PBAT_{100}$, $PBAT_{80}/PBS_{20}$, $PBAT_{80}/PBS_{20}/TB_{20}$

Hình 3b thể hiện nhiệt độ gia nhiệt lần hai của các mẫu, nhiệt độ tương ứng với đỉnh hấp thụ nhiệt biểu thị nhiệt độ nóng chảy (Tm). Tất cả các đường cong DSC của hỗn hợp đều chứa các đỉnh nóng chảy gần như là trùng nhau (~112 °C). Đối với hỗn hợp $PBAT_{80}/PBS_{20}$, đỉnh nóng chảy thể hiện không rõ ràng dù chỉ bổ sung lượng nhỏ PBS trong khi đỉnh nóng chảy PBAT thể hiện rõ ràng. Vì hiệu ứng pha

loãng của PBS nóng chảy làm số lượng chuỗi PBAT dạng kết tinh, tốc độ phát triển kết tinh của PBAT giảm và các tinh thể PBAT phân tán nhỏ [7, 8].

Độ thấm hơi nước (WVP)

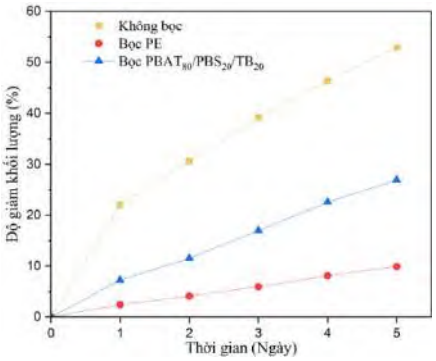


Hình 4: Biểu đồ giá trị WVP của hỗn hợp $PBAT_{80}/PBS_{20}$ và hỗn hợp với hàm lượng tinh bột thay đổi với 10 wt% tinh bột (TB_{10}); với 20 wt% tinh bột (TB_{20}) và 30 wt% tinh bột (TB_{30})

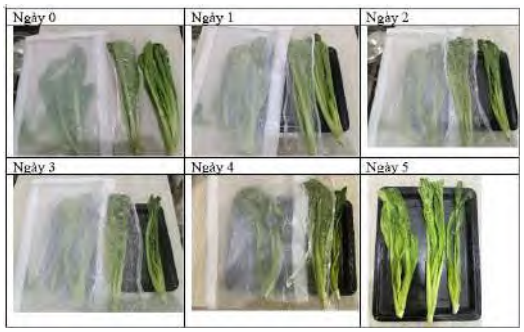
WVP kiểm soát sự truyền khối lượng của hơi nước qua bao bì, thúc đẩy quá trình hấp thụ độ ẩm và làm mất nước của các sản phẩm thực phẩm [10]. Hỗn hợp nhựa nền PBAT/PBS có WVP thấp nhất do PBS có độ kết tinh cao hơn PBAT kéo theo độ thấm giảm. Qua Hình 4, ta thấy được các giá trị WVP đều cao hơn hỗn hợp polymer nền khi tăng hàm lượng TB, pha trộn hỗn hợp PBAT/PBS và TB với tỷ lệ 30 % có tác động không đáng kể đến WVP. Việc WVP phụ thuộc vào tính ưa nước-kỵ nước nên các nhóm -OH trong TB làm tăng giá trị WVP đồng thời tăng tính sinh học cho màng sản phẩm. Mặt khác, WVP tăng là do độ kết tinh giảm, độ kết tinh thấp làm tăng các vùng vô định hình và sự trương nở của polymer trong các vùng ưa nước làm tăng tốc độ khuếch tán. Hơi nước trong không khí sẽ bị thu hút và bám lên bề mặt màng bởi các nhóm phân cực trong mạng polymer, độ vô định hình cao làm xuất hiện nhiều khoảng trống trong cấu trúc màng hỗ trợ cho hơi nước khuếch tán qua màng do chênh lệch áp suất. Các loại nông sản này cần thoát hơi nước nhanh chóng khi được đóng gói tránh tình trạng độ ẩm trong bao bì cao gây ra hiện tượng "đọng sương" tạo điều kiện cho vi khuẩn và nấm mốc phát triển làm sản phẩm mau hư, giảm chất lượng sản phẩm. Đối với màng sinh học đang được nghiên cứu này, hơi nước sẽ thoát ra ngoài giảm độ ẩm bên trong bao bì giúp sản phẩm được bảo quản lâu hơn.

Khảo sát quá trình bảo quản

Màng thành phẩm được đem đóng gói rau để kiểm tra khả năng bảo quản ở nhiệt độ tủ lạnh và kết quả được thể hiện trong Hình 5 và Hình 6. Từ đồ thị của mẫu rau không được bọc bởi hai loại màng thấy được đường thẳng có độ dốc lớn, tương ứng độ mất khối lượng tăng nhanh khi bảo quản trong tủ lạnh. Do không có các màng chắn ngăn chặn thất thoát hơi nước nên nước trong rau nhanh chóng thoát ra ngoài gây ra sự giảm khối lượng rõ rệt so với ngày ban đầu. Đối với hai mẫu rau được bảo quản bằng màng PE và màng hỗn hợp sinh học thì nhận thấy rằng độ mất khối lượng của các mẫu giảm một cách từ từ và giảm chậm nhất đối với màng thực phẩm PE.



Hình 5: Kết quả bảo quản rau bằng các loại màng và không có màng



Hình 6: Hình ảnh các mẫu sau 5 ngày bảo quản

Điều này cho thấy màng sinh học với TB đã hỗ trợ cho quá trình thoát hơi nước của rau trong quá trình bảo quản. Như đã được dự đoán trước việc phối trộn ba thành phần không tương tác đã tạo nhiều cấu trúc sai hỏng bên trong màng, việc này đã giúp cho các phân tử hơi nước khuếch tán qua màng dễ dàng không gây hiện tượng mất mát nước nghiêm trong như mẫu rau không được bọc. Song, mẫu rau được bảo quản trong màng PE lại cho hơi nước đi qua màng cực kì ít, dù tới ngày thứ năm nhưng độ mất khối lượng của mẫu lại chỉ xấp xỉ 10 % so với khối lượng mẫu rau ban đầu. Sự cản trở hơi nước này gây ra hiện tượng hầm hơi làm rau nhanh chóng hư khi được bảo quản ở môi trường phòng.

Quá trình thất thoát hơi nước ở rau cần được điều chỉnh tốc độ sao cho phù hợp để rau vẫn có thể hô hấp bình thường trong túi bải quản sau khi thu hoạch, hơi nước được thoát ra kịp thời không gây

hiện tượng hầm hơi nhưng lượng hơi nước được giữ lại trong màng cũng cần thích hợp tránh tình trạng rau mất nước quá nhanh. Màng hỗn hợp sinh học đã làm được điều này, tốc độ hơi nước thoát ra ngoài đủ nhanh và lượng hơi nước còn lại trong màng đủ để tạo một môi trường kín như một lớp cách nhiệt tránh tác động của nhiệt độ tủ lạnh quá nhiều mà vẫn cân bằng độ ẩm giúp rau được bảo quản lâu hơn.

KẾT LUẬN

Màng sinh học dựa trên hỗn hợp ba thành phần PBAT/PBS/TB với các tỷ lệ tối ưu thông qua các phương pháp đánh giá đã cho ra kết luận màng đáp ứng đầy đủ các chỉ tiêu về tính chất cơ lý áp dụng thương mại hóa. Các thành phần trong hỗn hợp tương tác với nhau về mặt vật lý nhờ các thông tin về phổ hồng ngoại. Bên cạnh đó, hỗn hợp polymer có độ kết tinh thấp giúp quan sát tình trạng sản phẩm bên trong dễ dàng. Khả năng thấm hơi nước đạt tốc độ thích hợp tạo điều kiện bảo quản sản phẩm được tối ưu. Cuối cùng, màng dựa trên ba thành phần đều là polymer sinh học giúp giảm gánh nặng cho môi trường. So với các nghiên cứu gần đây chủ yếu tập trung vào blend PBAT/TPS hoặc PBAT/PBS nhằm cải thiện cơ tính và khả năng cản hơi nước và oxy [11], công trình này đã phát triển hệ blend ba thành phần PBAT/PBS/tinh bột biến tính (TB) và chứng minh hiệu quả ứng dụng trong bảo quản thực phẩm tươi. Việc bổ sung TB không chỉ giúp cân bằng cơ tính (độ giãn dài khi đứt trên 300 %) và khả năng rào cản hơi nước (giảm gần 20 % so với PBAT/PBS), mà còn được kiểm chứng qua thử nghiệm bảo quản rau tươi, kéo dài thời gian sử dụng thêm 4-5 ngày [12]. Đây là hướng tiếp cận thực tiễn, khác biệt so với nhiều nghiên cứu trước vốn chỉ dừng lại ở mức đặc trưng vật liệu, đồng thời mở ra triển vọng thương mại hóa bao bì sinh học trong điều kiện Việt Nam.

Lời cảm ơn: Nghiên cứu được thực hiện tại Phòng thí nghiệm cơ sở Khoa học vật liệu thuộc Khoa Khoa học và Công nghệ Vật liệu, Trường Đại học Khoa học tự nhiên, Đại học Quốc gia thành phố Hồ Chí Minh.

Tài liệu tham khảo

1. Y. Deng et al., European Polymer Journal, 71, 534-546 (2015).
2. N. Bumbudsanpharoke et al., Food Control, 132, 108541 (2022).
3. S. Wu et al., ACS Omega, 2, 2639-2648 (2017).
4. L.B. Tavares et al., Polymer Testing, 67, 169-176 (2018).
5. A.B. Nicanor et al., Journal of Food Science and Technology, 54, 933-943 (2017).
6. M. Combrzyński et al., Physical Properties, Materials, 14, 2673 (2021).
7. A.R.M. Costa et al., Polymers, 12, 2317 (2020).
8. P.A. Sreekumar et al., Journal of Environmental Polymer Dagradation, 21, 388-394 (2013).
9. Y.J. Phua et al., eXPRESS Polymer Letters, 7, 340-354 (2013).
10. Z. Niu et al., Polymers, 15, 2040 (2023).
11. M. Dammak et al., Industrial Crops and Products, 144, 112061 (2020).
12. N. Bumbudsanpharoke et al., Food Control, 132, 108541 (2022).

FABRICATION OF NON-ENZYME SENSOR BASED ON $Ni(OH)_2$ NANOMATERIALS SYNTHESIZED USING ELECTROCHEMICAL DEPOSION METHOD

Dinh Hieu Trung[1], Chu Thi Xuan[1,*], Luc Nhu Quynh[2], Nguyen Thi Phuong Nhung[3], Nguyen Thị Nhung[4], Chu Manh Hung[1], Tran Thi Viet Nga[1], Nguyen Duc Hoa[1]

[1]School of Materials Science and Engineering, Hanoi University of Science and Technology, 1 Dai Co Viet, Bach Mai, Ha Noi
[2]Academy of Cryptography Techniques, 141 Chien Thang Road, Thanh Liet, Ha Noi
[3]Petro Vietnam University, 672 Cach Mang Thang Tam, Ba Ria, Ho Chi Minh City
[4]Hung Yen University of Technology and Education, Hung Yen

*Email: xuan.chuthi@hust.edu.vn

Abtracts:

Glucose sensors play a vital role across various fields such as the food industry, biomedicine, and clinical diagnostics. Compared to enzymatic glucose sensors, non-enzymatic types offer greater stability, sensitivity, and cost-effectiveness. These sensors function by directly oxidizing glucose through the catalytic activity of activated metal oxides. In this study, non-enzymatic glucose sensors were developed by depositing nickel hydroxide ($Ni(OH)_2$) onto nickel foam (NF). Nickel hydroxide was synthezed in-situ on nickel foam via electrochemical deposition methods in 1M NaOH at room teparature. The resulting materials were characterized using scanning electron microscopy (SEM). The electrochemical behavior of the $Ni(OH)_2$ nanostructures on NF was evaluated in 1M NaOH solution using cyclic voltammetry (CV) and chrono amperometry (CA) at room temperature. The $Ni(OH)_2$/NF-based glucose sensor exhibits high sensitivity and a low detection limit, making it suitable for non-enzymatic glucose sensors.

Keyword: $Ni(OH)_2$/NF electrode, non enzyme sensors, electrochemical deposition.

INTRODUCTION

Glucose detection is a fundamental task in clinical diagnostics, particularly for the management of diabetes mellitus, a chronic metabolic disorder characterized by persistent hyperglycemia [1]. If left uncontrolled, this condition can lead to severe complications and making early diagnosis and continuous monitoring essential for effective treatment. The prevalence of diabetes continues to rise worldwide due to lifestyle changes, aging populations, and dietary patterns [2]. It ‘s creating an urgent demand for reliable and accessible glucose monitoring technologies [3], [4].

Electrochemical biosensors have attracted considerable attention for glucose monitoring. [5]. In electrochemical biosensors, the output signal obtained from the specific binding or catalytic reaction of biological materials (such as enzymes, antibodies, and DNA) is converted on the surface of a metal or carbon electrode [6].

Glucose sensors can be divided into enzymatic and non-enzymatic categories. Non-enzymatic glucose sensors (NEGs) directly catalyze glucose oxidation at the electrode surface, providing greater operational stability and simpler fabrication [8].

Nickel-based nanostructures are among the most promising materials for NEGs due to their low cost, good electrical conductivity, and high catalytic activity in alkaline environments [9]. $Ni(OH)_2$, in particular, benefits from a reversible Ni^{2+}/Ni^{3+} redox couple that enables efficient glucose oxidation [10].

There have been various studies on how to synthesize $Ni(OH)_2$ nanostuctrures. Traditional methods for synthesizing $Ni(OH)_2$-such as chemical precipitation, sol-gel processing, and hydrothermal techniques-generally produce powders that require binder-assisted immobilization, which can hinder electron transfer and degrade sensor performance [11]. Otherwise, electrochemical deposition allows direct growth directely on conductive substrates but often involves expensive equipment and scalability limitations.

In this work, we demonstrate a simple and cost-effective electrochemical approach for the in situ

growth of $Ni(OH)_2$ nanostructures on nickel foam in alkaline media. This binder-free method yields a high-surface-area electrode with enhanced charge transport and catalytic activity, enabling sensitive and selective glucose detection.

EXPERIMENTAL

In this study, to prepare this electrode, a large piece of nickel foam (NF) was cut into small sections (0.5 × 2 cm^2) and subjected to ultrasonic cleaning for 15 minutes each in acetone, ethanol and deionized water. After finishing these three cleaning steps, the Ni foam was dried in an oven at 80 ◦C for 30 min. Next, the Ni foam was used as the working electrode in a three-electrode cell, with 1.0 M NaOH solution as the electrolyte. The CV treatment was then performed on the Ni foam for 100 cycles in the potential windows from -0.3 to 0.7 V, at a scan rate of 20 mV/s. After 100 cycles of CV scan, the CV curve became stable, and the $Ni(OH)_2$/Ni foam electrode was obtained.

A scanning electron microscopy (SEM) were used to characterize the fabricated $Ni(OH)_2$/NF electrode. To characterize electrochemical properties of the fabricated electrode, chronoamperometry and cyclic voltammetry in alkaline medium solution (1M NaOH) at room temperature using PGSTAT302N Autolab workstation (Netherlands) were conducted. Figure 1 shows a scheme for electrochemical measurements, where the counter electrode was a Pt wire, the reference electrode was Ag/AgCl (Metrohm) and the working electrode was the synthesized $Ni(OH)_2$/NF electrode.

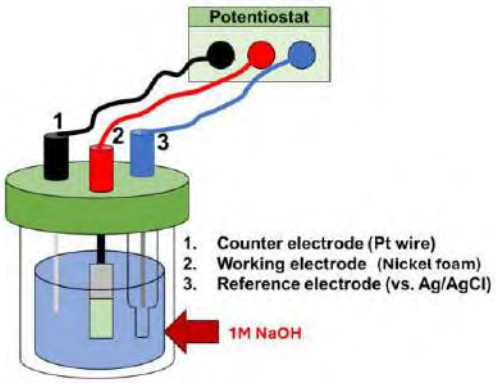


Figure 1: Scheme for electrochemical measurement diagram

RESULTS AND DISCUSSIONS

Mophologies of the synthesized materials

Figure 2(a, b) displays the SEM images of the pristine Ni foam at different magnifications. As can be observed, the bare Ni foam possesses a relatively smooth and clean surface morphology, which remains evident even at the microscale. After subjecting the substrate to 100 consecutive CV cycles in 1.0 M NaOH, $Ni(OH)_2$ nanostructures were formed on the Ni foam electrode as shown in Figure 2. At low magnifications, it is not easy to observe the apprearence of nanostructures (Fig. 2c). Nevertheless, a significant difference becomes apparent in the high-magnification image [Fig. 2b, d], where the surface of the Ni foam is covered by layer of $Ni(OH)_2$ nanostructures. These nanostructures, with an diameter of approximately from 0.85 to 3.58 μm, were formed at the surface of the Ni foam. Such a nanostructure layer is expected to enhance the electroactive surface area, thereby facilitating improved electrochemical performance in subsequent applications.

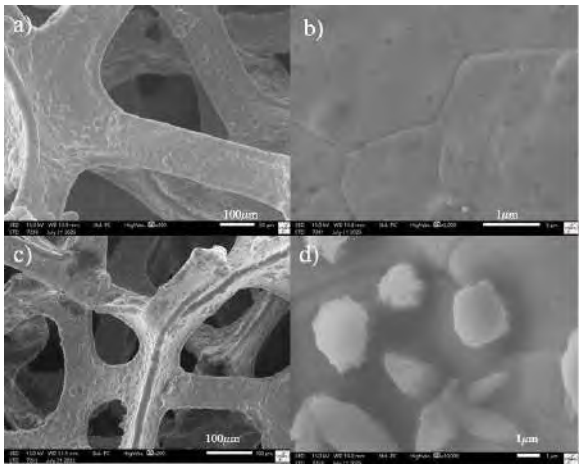


Figure 2: SEM images of the bare Ni foam at (a), (b), and (c); SEM images of the $Ni(OH)_2$ NPs/Ni foam electrode at (d), (e), (f)

Electrochemical behaviour and glucose sensing of $Ni(OH)_2$/NF

To study the electrocatalytic behavior of the synthesized $Ni(OH)_2$ nanoparticles deposited on the Ni foam substrate, cyclic voltammetry (CV) measurements were conducted in 1.0 M NaOH at room temperature within a potential window of -0.3 to 0.7 V and a scan rate of 10 mV s^{-1}. As shown in Figure 3, the CV curve of the $Ni(OH)_2$/NF electrode exhibits a distinct anodic peak at approximately 0.52 V, together with two cathodic peaks located at +0.38 and +0.34 V. These reduction peaks are characteristic of the electrochemical behavior of β-$Ni(OH)_2$ and α-$Ni(OH)_2$ phases, respectively, confirming the coexistence of both polymorphs in

the prepared electrode. Moreover, the relatively high anodic and cathodic current responses (in the mA range) further suggest the successful formation of $Ni(OH)_2$ nanoparticles on the Ni foam, which significantly enhance the electrochemical activity.

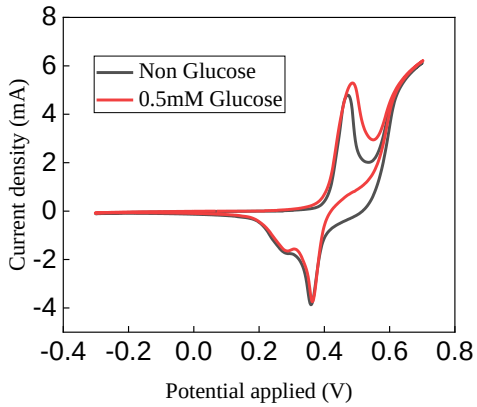


Figure 3: CV curves of the $Ni(OH)_2$ NPs/Ni foam electrode measured in 1.0 M NaOH solution including 0.5 mM Glucose at a scan rate of 10 mV/s

Subsequently, the electrocatalytic activity toward glucose oxidation was examined by recording the CV response of the $Ni(OH)_2$/NF electrode in 1.0 M NaOH containing 0.5 mM glucose at the same scan rate. Upon glucose addition, an enhancement in the anodic peak current density (Jpa) is observed, compared to the background CV curve recorded in the absence of glucose. The catalytic mechanism of $Ni(OH)_2$ toward glucose oxidation is generally understood to proceed via the following redox reactions [12]:

$$Ni(OH)_2 + OH^- \leftrightarrow NiO(OH) + H_2O + e^-, \quad (1)$$

$$NiO(OH) + \text{glucose} \rightarrow \text{gluconolactone} + Ni(OH)_2, \quad (2)$$

The pronounced enhancement in Jpa demonstrates the electrocatalytic activity of $Ni(OH)_2$/Ni foam electrode toward glucose oxidation. This superior performance can be attributed to the intrinsic catalytic properties of $Ni(OH)_2$ nanostructures, together with the large electroactive surface area offered by the three-dimensional porous framework of the Ni foam. Moreover, the increase in Jpa at an applied potential of approximately 0.52 V (vs. Ag/AgCl, sat'd KCl) further confirms the potential of the $Ni(OH)_2$/NF electrode as a highly sensitive and reliable platform for non-enzymatic glucose sensing.

Influence of NaOH concentration

CV curves of $Ni(OH)_2$/NF in NaOH solution with different concentrations: 0.5 M, 1 M, 1.5 M are shown in Figure 4. It can be seen that the current of the anodic peak increases as the concentration of NaOH solution increases from 0.5 to 1 M, and decreases when the NaOH concentration reaches 1.5 M. It can be concluded that the maximum anodic peak can be reached when 1.0 M NaOH solution was used. For this reason, the NaOH concentration of 1 M will be used for futher measurements.

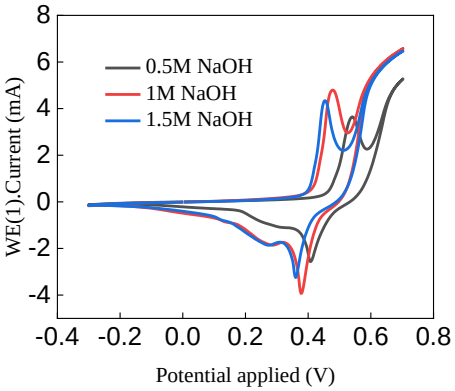


Figure 4: CV curves of $Ni(OH)_2$/NF in NaOH solution varied from 0.5-1.5 M, scanning speed 10 mVs^{-1}

Construction of calibration curve for glucose by chrono amperomentry measurement

Amperometric measurements were performed to evaluate the glucose-sensing performance of the $Ni(OH)_2$/NF electrode within a concentration range of 0-0.5 mM in 0.1 M NaOH at an optimized potential of 0.52 V versus Ag/AgCl (saturated KCl), as illustrated in Figure 5a. The corresponding calibration plot of current response versus glucose concentration is presented in Figure 5b. A clear linear increase in current was observed with successive glucose additions, accompanied by a rapid response time of less than 10s, indicating the fast and efficient electron-transfer kinetics of the electrode.

The linear relationship between the current response and glucose concentration can be expressed by the following regression equation:

$$I\ (mA) = 8.343 * C_G + 0.604 \quad (3)$$

where C_G represents the glucose concentration (in mM). The regression analysis yielded an excellent squared correlation coefficient ($R \approx 0.993$) confirming the reliability and reproducibility of the electrode response. Based on the slope of the

calibration curve and the geometric surface area of the working electrode (0.32 cm²), the sensitivity was calculated to be 26.07 mA mM^{-1} cm^{-2}. In addition, the detection limit was determined to be 25.7 µM using a signal-to-noise ratio of 3 [13]. Overall, the $Ni(OH)_2$/NF electrode exhibits high sensitivity, rapid response, and a low detection limit, demonstrating significant potential for practical applications in non-enzymatic glucose sensing.

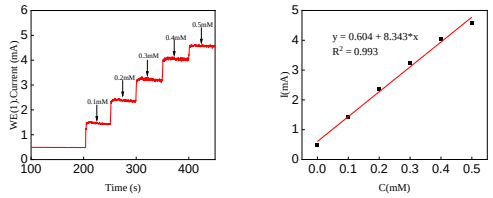


Figure 5: a) CA curves of NiO/PGE at 0.52V in NaOH 1 M solution, concentration of glucose added from 0.1-0.5 mM glucose; b) plots show relation between current densities and glucose concentration.

CONCLUSIONS

$Ni(OH)_2$ nanoparticles were successfully synthesized directly on the surface of a nickel foam substrate through a simple and cost-effective electrochemical process. The $Ni(OH)_2$ nanostructures were formed on the foam surface, with an diameter of approximately from 0.85 to 3.58 µm. The resulting electrodes were employed for glucose detection in alkaline medium using cyclic voltammetry (CV) and chronoamperometry (CA) at room temperature. The non-enzymatic glucose sensor based on $Ni(OH)_2$/NF exhibited excellent reproducibility, rapid response time, high sensitivity (26.07 mA mM^{-1} cm^{-2}), and a low detection limit (25.7 µM). These findings demonstrate that the fabricated $Ni(OH)_2$/NF electrodes hold significant promise for practical use in non-enzymatic electrochemical glucose sensors, particularly for clinical and biomedical applications.

Acknowledge: This research was funded by Vietnam National Foundation for Science and Technology Development (NAFOSTED) under grant number 103.02-2024.15.

References

1. N.B. Ngoc, Z.L. Lin, and W. Ahmed. Ann Glob Health, vol. 86, no. 1, p. 1, Jan. 2020.
2. J. Yang, J. Yin, and L. Xu. J Alloys Compd, vol. 1010, p. 177796, Jan. 2025.
3. Y. Xing, G. Gao, G. Zhu, J. Gao, Z. Ge, and H. Yang. J Electrochem Soc, vol. 161, no. 5, pp. B106-B110, Apr. 2014.
4. C. Faure, C. Delmas, and M. Fouassier. J Power Sources, vol. 35, no. 3, pp. 279-290, Oct. 1991.
5. D.S. Hall, D. J. Lockwood, C. Bock, and B. R. MacDougall. Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, vol. 471, no. 2174, Feb. 2015.
6. N. Bhalla, P. Jolly, N. Formisano, and P. Estrela. Essays Biochem, vol. 60, no. 1, pp. 1-8, Jun. 2016.
7. J. Kochana, A. Pollap, and M. Madej. Handbook of Bioanalytics, pp. 729-745, Jun. 2022.
8. J. Luo, S. Jiang, H. Zhang, J. Jiang, and X. Liu. Anal Chim Acta, vol. 709, pp. 47-53, Jan. 2012.
9. N. Pal, S. Banerjee, and A. Bhaumik. J Colloid Interface Sci, vol. 516, pp. 121-127, Apr. 2018.
10. N. Singer, R.G. Pillai, A.I.D. Johnson, K.D. Harris, and A.B. Jemere. Microchimica Acta, vol. 187, no. 4, pp. 1-10, Apr. 2020.
11. J. Chen and J. Zheng. Journal of Electroanalytical Chemistry, vol. 749, pp. 83-88, Jul. 2015.
12. C. Guo, Y. Wang, Y. Zhao, and C. Xu. Analytical Methods, vol. 5, no. 7, pp. 1644-1647, Mar. 2013.
13. R. Guider et al. Sens Biosensing Res, vol. 6, pp. 99-102, Dec. 2015.

NGHIÊN CỨU ẢNH HƯỞNG CỦA THỜI GIAN PHUN ELECTROSPINNING ĐẾN TÍNH CHẤT CẢM BIẾN KHÍ NO_2 TRÊN CƠ SỞ ỐNG NANO ZnO CHẾ TẠO BẰNG PHƯƠNG PHÁP ELECTROSPINNING KẾT HỢP ALD

Nguyễn Việt Hoàng[1], Nguyễn Viết Hương[1], Nguyễn Viết Chiến[2]

[1]Khoa Khoa học và Kỹ thuật Vật liệu, Trường Kỹ thuật Phenikaa, Đại học Phenikaa, Đường Nguyễn Trác, Dương Nội, Hà Nội
[2]Khoa Điện - Điện tử, Trường Kỹ thuật Phenikaa, Đại học Phenikaa, Đường Nguyễn Trác, Dương Nội, Hà Nội

*Email: chien.nguyenviet@phenikaa-uni.edu.vn

Tóm tắt:

Ống nano ZnO được coi là vật liệu đầy hứa hẹn cho các ứng dụng cảm biến khí dựa trên tính chất diện tích bề mặt lớn và khả năng khuếch tán khí hiệu quả trong cấu trúc rỗng của chúng. Trong nghiên cứu này, các ống nano ZnO được chế tạo sử dụng kết hợp phương pháp lắng đọng lớp nguyên tử (ALD) trên nền các sợi nano polyvinylpyrrolidone (PVP) được tạo ra bằng kỹ thuật electrospinning. Các sợi polymer PVP đóng vai trò như lớp khuôn hy sinh trong quá trình xử lý nhiệt để hình thành cấu trúc ống nano ZnO. Thời gian phun electrospinning được thay đổi (5 phút, 10 phút và 40 phút) nhằm đánh giá sự ảnh hưởng của nó đến hình thái ống nano ZnO và tính chất nhạy khí NO_2 của cảm biến. Kết quả thu được cho thấy mẫu có thời gian phun 10 phút có độ nhạy cao nhất, đạt giá trị 16,5 lần khi tiếp xúc với 2 ppm khí NO_2 ở nhiệt độ 300 °C. Kết quả này cho thấy rằng việc kiểm soát chính xác thời gian quay điện đóng vai trò quan trọng trong việc tạo ra cấu trúc ống nano rỗng đồng đều và tối ưu hóa hiệu suất cảm biến khí.

Từ khóa: ZnO, ống nano, electrospinning, ALD, cảm biến khí.

GIỚI THIỆU

Những năm gần đây, việc quan trắc các khí thải độc hại từ công nghiệp như NO_2, H_2S, CO và các hợp chất hữu cơ dễ bay hơi (VOCs) đã được trú trọng quan tâm do những tác động tiêu cực của chúng đối với sức khỏe con người và môi trường. Ngay cả ở nồng độ thấp, các khí này vẫn có thể gây ra các vấn đề nghiêm trọng về hô hấp, làm suy giảm chất lượng không khí [1]. Do đó, việc phát triển các loại cảm biến khí có độ nhạy cao, tính chọn lọc tốt và tính ổn định lâu dài là thực sự cần thiết nhằm kiểm soát và cảnh báo ô nhiễm không khí.

Cho đến nay, các oxit kim loại bán dẫn (MOS) vẫn được coi là vật liệu nhạy khí phổ biến được nghiên cứu cho ứng dụng cảm biến khí nhờ ưu điểm về chi phí thấp, tính ổn định hóa học và khả năng chế tạo đơn giản. Trong đó, oxit kẽm (ZnO) là một vật liệu triển vọng với độ linh động điện tử cao [2], độ bền hóa học tốt và khả năng hấp phụ khí mạnh [1]. Đặc biệt, ZnO có thể được tổng hợp dưới nhiều dạng hình thái nano khác nhau (nanorod, nanowire, nanosheet, nanoflower), cung cấp diện tích bề mặt riêng (SSA) lớn giúp cải thiện hiệu suất cảm biến khí [2-4, 10]. Gần đây, cấu trúc ống nano ZnO được chế tạo và nghiên cứu cho thấy tính chất nhạy khí vượt trội so với các hình thái cấu trúc nano 1 chiều khác [5]. Cấu trúc rỗng cho phép phân tử khí hấp phụ trên cả bề mặt trong và ngoài của ống nano, từ đó nâng cao độ nhạy và rút ngắn thời gian đáp ứng/hồi phục. Tác giả Choi và cộng sự đã chế tạo thành công ống nano ZnO đặc và rỗng bằng phương pháp phún xạ và cho thấy mẫu rỗng có độ đáp ứng khí H_2 cao hơn khoảng 2,5 lần so với mẫu đặc [6]. Tương tự, tác giả Bai đã phát triển cấu trúc sợi nano rỗng ZnO-SnO_2 bằng phương pháp phun tĩnh điện (electrospinning) kết hợp xử lý nhiệt, đạt độ nhạy cao với 1 ppm NO_2 (46 lần) ở 90 ^oC nhờ cấu trúc xốp với các lỗ 15-40 nm và cấu trúc chuyển tiếp dị thể n-n giữa hai oxit [7].

Để tối ưu tính chất nhạy khí của ống nano ZnO rỗng, bề dày thành ống đóng cần được chế tạo chính xác. Điều này có thể đạt được với công nghệ chế tạo lắng đọng lớp nguyên tử (ALD), một công nghệ tiên tiến và hiệu quả trong việc hình thành các màng siêu mỏng SnO_2, ZnO, TiO_2, và hạt nano của các kim loại quý như Pt, Pd, ứng dụng rộng rãi trong lĩnh vực cảm biến khí [8]. Khi kích thước tương đương với độ dài Debye của vật liệu, độ dày của ống nano sẽ đóng vai trò quan trọng và ảnh hưởng lớn đến độ đáp ứng cũng như thời gian đáp ứng/hồi phục của cảm biến [1].

Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã chế tạo thành công ống nano ZnO rỗng dựa trên phương pháp

phun tĩnh điện electrospinning kết hợp cùng công nghệ ALD [9]. Cấu trúc rỗng được hình thành nhờ sợi polymer PVP đóng vai trò làm khuôn hy sinh, trong khi ALD đảm bảo lớp ZnO bao phủ đồng đều và có độ dày được kiểm soát. Chúng tôi khảo sát ảnh hưởng của thời gian phun sợi PVP (5 phút, 10 phút, 40 phút) đến hình thái cấu trúc và tính nhạy khí NO_2 của ống ZnO rỗng. Kết quả giúp làm rõ vai trò của hình thái đến hiệu suất cảm biến, đồng thời đề xuất điều kiện tối ưu cho chế tạo cảm biến khí hiệu quả.

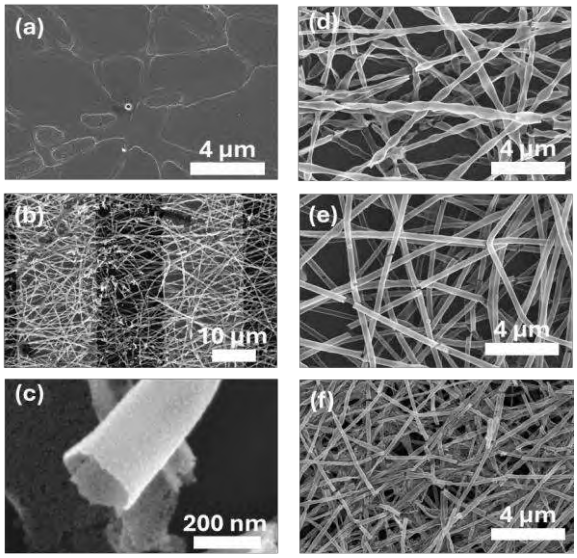
THỰC NGHIỆM

Các ống nano ZnO rỗng được chế tạo bằng phương pháp kết hợp kỹ thuật electrospinning và ALD. Trước tiên, sợi nano polymer polyvinylpyrrolidone (PVP) được tạo ra bằng kỹ thuật phun tĩnh điện. Bột PVP được hòa tan trong ethanol ở 65 °C và khuấy liên tục trong 4 giờ để thu được dung dịch có nồng độ 10 % khối lượng. Dung dịch sau đó được nạp vào bơm tiêm và phun với tốc độ cấp liệu 0,1 mL/h. Điện áp cao (20 kV) được cài đặt giữa kim phun và đế thu với khoảng cách cố định là 15 cm, tạo thành sợi nano PVP với đường kính trung bình khoảng 200 nm. Thời gian electrospinning bắt đầu được tính khi điện áp đạt 20 kV. Thời gian electrospinning được kiểm soát để tạo các mẫu khác nhau, lần lượt là 5 phút, 20 phút và 40 phút. Tiếp theo, lớp ZnO được phủ lên bề mặt sợi PVP bằng hệ SALD (Spatial Atomic Layer Deposition) ở trong môi trường áp suất khí quyển, sử dụng diethylzinc (DEZn) và nước tinh khiết làm tiền chất. Số chu trình ALD được kiểm soát nhằm đạt độ dày mong muốn. Số chu trình lắng đọng được điều chỉnh nhằm đạt độ dày mong muốn của lớp ZnO. Cuối cùng, các mẫu được xử lý nhiệt trong không khí ở 500 °C để loại bỏ hoàn toàn lõi polymer, hình thành cấu trúc ống nano ZnO rỗng. Các mẫu chế tạo với thời gian electrospinning khác nhau (5 phút, 10 phút, 40 phút) được khảo sát đo khí NO2 tại 250 ^{o}C, 300 ^{o}C, 350 ^{o}C với nồng độ trong khoảng 0,1-2 ppm.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Hình thái bề mặt của các mẫu được chế tạo ở các thời gian electrospinning khác nhau (5 phút, 10 phút, 40 phút) được khảo sát bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM), và thể hiện trong Hình 1. Mẫu nền ZnO (bare) được chế tạo không có quy trình electrospinning phun sợi PVP được đưa vào so sánh (Hình 1(a)), cho thấy bề mặt màng mỏng ZnO tương đối nhẵn với sự xuất hiện của các vết nứt, nhưng không quan sát thấy cấu trúc dạng sợi. Tuy nhiên, mẫu được chế tạo bởi kết hợp ALD và electrospinning với thời gian phun 10 phút (Hình 1(b)) đã thể hiện rõ mạng sợi nano được chế tạo thành công. Hình ảnh phóng to (Hình 1(c)) cho thấy rõ các sợi nano ZnO này có cấu trúc rỗng, bề dày thành ống khoảng 30 nm.

Với thời gian electrospinning 5 phút (Hình 1(d), đường kính sợi không đồng đều và xuất hiện hiện tượng phình dạng hạt (bead) dọc theo sợi, nguyên nhân có thể do quá trình electrospinning chưa ổn định trong khoảng thời gian ngắn. Mật độ sợi ở mức thấp, tạo ra các khoảng rỗng lớn, có thể thuận lợi cho quá trình khuếch tán khí.

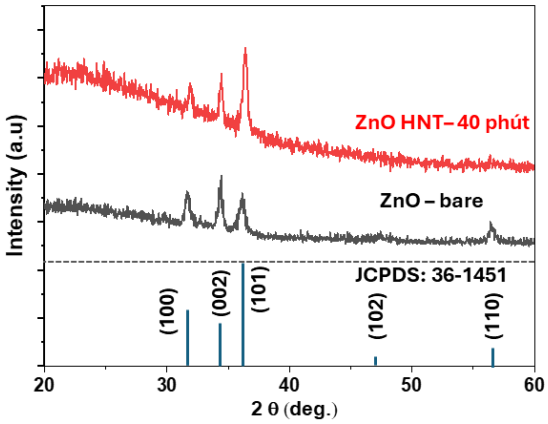


Hình 1: Ảnh SEM của mẫu (a) ZnO bare, (b-c-e) ZnO - 10 phút, (d) ZnO - 5 phút, (f) ZnO - 40 phút

Khi tăng thời gian electrospinning lên 10 phút (Hình 1(e)), đường kính sợi trở nên đồng đều hơn, bề mặt nhẵn và số lượng hình dạng bead giảm rõ rệt. Mạng sợi trở nên dày đặc và liên kết tốt hơn, hình thành cấu trúc xốp ba chiều với các khoảng rỗng phân bố đồng đều.

Khi thời gian electrospinning được kéo dài tới 40 phút (Hình 1(f)), nhiều lớp màng sợi xếp chồng lên nhau dày đặc, đồng thời diện tích các khe hở bị thu hẹp hơn đáng kể. Mặc dù sự lắng đọng liên tục giúp tăng độ bền cơ học tổng thể, nhưng việc xếp lớp quá mức lại làm giảm độ xốp hiệu dụng, có thể cản trở quá trình khuếch tán khí trong mạng sợi. Ngoài ra, một số sợi có xu hướng dính lại tại các điểm tiếp xúc, nguyên nhân có thể do hiện tượng gia nhiệt cục bộ hoặc tích điện trong quá trình electrospinning kéo dài.

Hình 2 là phổ nhiễu xạ tia X của mẫu ZnO -bare và mẫu ZnO với 40 phút electrospinning và được lắng đọng lớp ZnO bằng công nghệ ALD. Dễ thấy các đỉnh nhiễu xạ xuất hiện tại các vị trí 2θ ≈ 31,8°, 34,4°, 36,3°, 56,6° lần lượt tương ứng với các mặt mạng (100), (002), (101) và (110) của cấu trúc wurtzite ZnO, trùng khớp với thẻ chuẩn JCPDS 36-1451 [3, 4]. Theo công thức Scherrer, kích thước trung bình tinh thể ZnO được ước tính khoảng 24 nm. Phổ XRD cũng cho thấy không có đỉnh nhiễu xạ nào liên quan đến cấu trúc của PVP, chứng tỏ lớp polymer hy sinh đã được loại bỏ sau qua trình xử lý nhiệt, hình thành cấu trúc ống nano rỗng như quan sát tại Hình 1c.

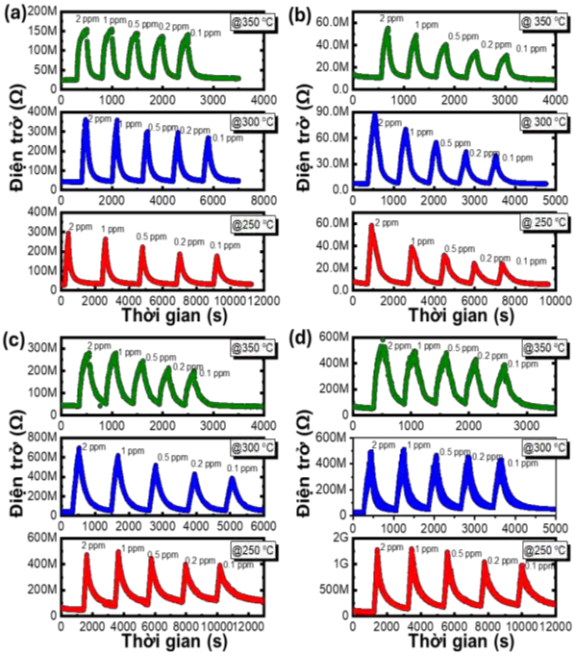


Hình 2: Phổ XRD của mẫu ZnO bare và ống ZnO - 40 phút

Hình 3 thể hiện sự thay đổi điện trở của các mẫu ZnO được chế tạo (ZnO bare, ống ZnO rỗng) khi tương tác với các nồng độ khí NO_2 khác nhau (2 ppm - 0,1 ppm). Các kết quả cho thấy xu hướng điện trở của cảm biến tăng với nồng độ khí NO_2 và sau đó hồi phục trở về khoảng giá trị ban đầu, chứng tỏ ống ZnO thể hiện tính chất vật liệu bán dẫn loại n, và đáp ứng/hồi phục tốt với khí NO_2. Các đường đặc trưng thay đổi điện trở với nồng độ khí tại các nhiệt độ đo khác nhau cũng cho thấy rằng thời gian đáp ứng và hồi phục giảm khi nhiệt độ tăng từ 250 ^oC lên 300 ^oC và 350 ^oC.

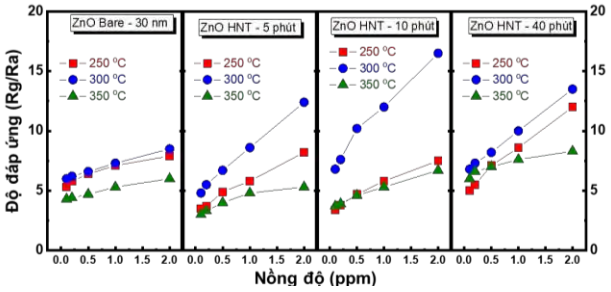
Độ đáp ứng (S) của các cảm biến ống nano ZnO rỗng được tính bởi công thức S = Rg/Ra, trong đó Rg và Ra lần lượt là điện trở của cảm biến trong môi trường khí đo (NO_2) và khí sạch. Độ đáp ứng của các cảm biến với thời gian electrospining khác nhau (5 phút, 10 phút, 40 phút) được so sánh tại Hình 4.

Kết quả cho thấy độ đáp ứng S của ống nano ZnO rỗng có độ đáp ứng cao hơn màng mỏng ZnO (ZnO bare). Đặc biệt, S có sự phụ thuộc rõ rệt vào thời gian thực hiện quá trình electrospinning tạo lớp sợi polyme hy sinh. Ở nồng độ 2 ppm NO_2, mẫu được chế tạo trong 10 phút đạt độ đáp ứng cao nhất (S = 16,5), cao hơn so với các mẫu electrospinning trong 5 phút (S = 12,5) và 40 phút (S = 13). Ngoài ra, nhiệt độ hoạt động tối ưu của các cảm biến quan sát được là 300 ^oC.



Hình 3: Sự thay đổi điện trở của các mẫu ZnO với thời gian electrospinning khác nhau đo khí NO_2: (a) ZnO bare, (b) ZnO-5 phút, (c) ZnO-10 phút, (d) ZnO-40 phút

Độ đáp ứng cao của mẫu cảm biến ống nano ZnO bắt nguồn từ hình thái ống rỗng với độ dày thành ống mỏng (30 nm). Đồng thời, đường kính lõi rỗng (~200 nm) vẫn đủ lớn nhằm tạo điều kiện cho quá trình khuếch tán và hấp phụ khí NO_2 diễn ra nhanh chóng cả trong và ngoài ống (Hình 1c). Hơn nữa, các ống nano đan xen vào nhau hình thành cấu trúc xếp tầng 3 chiều. Kết quả là diện tích bề mặt riêng để hấp phụ khí được tăng cường hơn so với cấu trúc màng mỏng 2 chiều (ZnO bare). Ngoài ra, độ đáp ứng được cải thiện của cảm biến dựa trên ống nano rỗng so với sợi nano đặc truyền thống được cho là bắt nguồn từ hai yếu tố chính: (i) Sự hiện diện của các tinh thể nano ZnO với kích thước vài chục nano liên kết tạo lên thành ống ZnO, giúp gia tăng số lượng ranh giới hạt hoạt động tham gia vào quá trình làm thay đổi điện trở trong môi trường khí đo; (ii) Diện tích bề mặt riêng tối đa (cả bề mặt trong và bề mặt ngoài của ống nano). Các kết quả này phù hợp với những báo cáo trước đây và củng cố ưu thế của kiến trúc rỗng trong các ứng dụng cảm biến khí [5, 9].



Hình 4: Độ đáp ứng với khí NO_2 của các mẫu ZnO tại các nhiệt độ khác nhau

Thời gian electrospining ảnh hưởng đến mật độ và độ xốp của cấu trúc 3 chiều tạo bởi các lớp ống nano rỗng. Độ đáp ứng tối ưu (S = 16,5) đạt được với thời gian electrospinning là 10 phút khi các lớp ống nano đan xen vào nhau, tuy nhiên, vẫn có nhiều khoảng chống để khí khuếch tán. Trong khi đó, với thời gian electrospinning ngắn là 5 phút, mật độ ống nano thưa với nhiều khoang rỗng lớn, dẫn đến khả năng hấp phụ khí kém. Ngược lại, mẫu được electrospinning trong 40 phút có mật độ các lớp ống nano quá dày, làm hạn chế khả năng tiếp cận của khí đến bề mặt bên trong, dẫn đến động học phản ứng chậm hơn và độ nhạy giảm.

KẾT LUẬN

Nghiên cứu này đã làm rõ vai trò của thời gian electrospinning trong việc điều khiển hình thái ống nano ZnO rỗng và ảnh hưởng của nó đến độ đáp ứng với khí NO_2, trong khi các điều kiện lắng đọng lớp nguyên tử (ALD) được giữ không đổi. Kết quả cho thấy việc thay đổi thời gian electrospinning ảnh hưởng trực tiếp đến độ đồng đều và mật độ sợi polymer hy sinh, từ đó chi phối kích thước cũng như độ dày thành ống sau khi loại bỏ lõi polymer. Những thay đổi này tác động mạnh đến diện tích bề mặt riêng của cấu trúc cảm biến, yếu tố quyết định khả năng hấp phụ/giải hấp phụ phân tử khí. Do đó, tối ưu hóa thời gian electrospinning được xác định là một tham số then chốt để đạt được độ đáp ứng cao nhất. Trong tương lai, các nghiên cứu có thể tập trung kết hợp tối ưu hóa thông số electrospinning với việc điều chỉnh độ dày thành ống hoặc biến tính bề mặt bằng chất xúc tác nhằm cải thiện hơn nữa độ nhạy, độ chọn lọc và rút ngắn thời gian đáp ứng/hồi phục của cảm biến khí.

Lời cảm ơn: Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển khoa học và công nghệ Quốc gia Việt Nam (NAFOSTED) theo mã số đề tài 103.02-2023.37.

Tài liệu tham khảo

1. Y. Kang et al., Solid State Ionics, 360, 115544 (2021).
2. C.L. Hsu et al., Sens. Actuators B, 249, 265-277 (2017).
3. M.L. Zhang et al., Sens. Actuators B, 249, 558-563 (2017).
4. S. Agarwal et al., Sens. Actuators B, 292, 24-31 (2019).
5. M. Bonyani et al., Journal of Alloys and Compounds, 1001, 175201 (2024).
6. K.S. Choi et al., Mater. Lett., 230, 48-52 (2018).
7. S. Bai et al., Sens. Actuators B. Chem., 266, 692-702 (2018).
8. S. Vempati et al., ACS Applied Nano Materials, 3 (7), 6186-6209 (2020).
9. J.Y. Park et al., Nanotechnology, 21, 475601 (2010).
10. C.T. Quy et al., RSC advances, 8 (10), 5629-5639 (2018).

EFFECT OF ACIDITY AND ACID ON SYNTHESIS OF WO_3 NANOSTRUCTURES VIA HYDROTHERMAL METHOD

Thi Anh Pham, Lan Anh Luu Thi, Lam Nguyen Huu, Cong Tu Nguyen*

Faculty of Engineering Physics, Hanoi University of Science and Technology, Hanoi, Viet Nam

*Email: tu.nguyencong@hust.edu.vn

Abstract:

In this study, WO_3 nanostructures were prepared via a facile hydrothermal method in different acidic environments (pH = -1 and 1.5) and using different acids (HNO_3, HCl, and H_2SO_4). The effects of precursor suspension acidity and type of acid on the physicochemical properties of WO_3 were investigated using X-ray diffraction (XRD) and field emission scanning electron microscopy (FESEM). The analysis shows that the morphology of WO_3 nanostructure changes from nanocuboid to nanobundle as the acidity increased from pH = -1 to pH = 1.5, accompanied by a structural transition from monoclinic (m-WO_3) to hexagonal (h-WO_3) phase. These morphological and structural differences significantly influenced the Methylene Blue (MB) dye adsorption capacity. In all samples, samples prepared at pH = 1.5 using HNO_3 and HCl exhibited the highest adsorption capacities, reaching 40.8 mg/g and 43.0 mg/g, respectively. These results imply that the WO_3 nanostructures with designed morphology and crystal phase could be facile prepared via hydrothermal method for designed applications.

Keywords: WO_3, hydrothermal method, acidity, MB adsorption.

INTRODUCTION

Tungsten oxide (WO_3), an n-type metal oxide semiconductor with an energy bandgap ranging from 2.6 to 3.2 eV, has attracted considerable attention due to its high potential for various applications like electrochromic devices, photocatalysis, gas sensing, and water splitting,… [1, 2]. WO_3 has various crystal patterns such as monoclinic, triclinic, orthorhombic, tetragonal, cubic, and hexagonal, and various morphologies, including nanorod, nano-sphere, nanocuboid, nanoplate,… Notably, the morphology and crystal structure of WO_3 can be tuned by altering the synthesis conditions, which in turn tune the physicochemical properties of WO_3 nanostructures [3]. Many approaches have been used to prepare WO_3 nanostructure with different morphologies or crystal phases including sol-gel, chemical vapor deposition (CVD), thermal decomposition,…. In these methods, the hydrothermal method is one of the most used methods due to its simplicity, cost-effectivity, and homogeneity [4].

In this work, WO_3 nanostructures were prepared via facile hydrothermal method in different acidic environments (pH = -1 and 1.5) and using different acids (HNO_3, HCl, and H_2SO_4). The effect of pH and acid on the morphology and crystal phase of the obtained product was systematically studied. The MB adsorption performance of samples was also studied to further evaluate the effect of acidity and type of acid on the physicochemical properties of obtained WO_3 nanostructures.

EXPERIMENTS

a. Samples preparation

The WO_3 nanostructures preparation via hydrothermal method which was reported in our previous work [5, 6]. In detail, 8.25 mg of $Na_2WO_4{\cdot}2H_2O$ was dissolved into 25 mL distilled water and stirred for 15 min to obtain a transparent Na_2WO_4 solution 1 M. Then different volumes of different acids (HNO_3, HCl, and H_2SO_4) solution were added to the Na_2WO_4 solution to get 80 mL precursor suspension having different pH values (pH = -1 or 1.5). pH values were measured by pH meter Hanna HI2020–02 (Hanna Instruments). The precursor suspension was stirred for 2 hours, then transferred to a 100-mL Teflon lined stainless-steel autoclave for the hydrothermal process at 180 °C for 24 h. The obtained product was washed several times using distilled water and then dried at 80 °C for 24 h. The dried product was finely ground to get WO_3 powder.

b. Characterization

The morphology of samples was investigated through the Field-Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM) analysis using FESEM HITACHI S4800. The crystal properties of the

material were analyzed by X-Ray Diffraction (XRD) method using X'pert Pro MPD with a CuKα radiation (λ = 1.54065 Å).

c. Adsorption experiment

The adsorption experiment was carried out as follows: 20 mg of the sample was dispersed in 100 mL of 10-ppm MB solution then stir vigorously. The adsorption process was conducted under darkness to eliminate any influence of light on the experiment. During the experiment, after every 6 min, a 4 mL aliquot was withdrawn and centrifuged to remove suspended solids. The MB removal efficiency was extrapolated from the intensity of the characteristic peak at 664 nm in UV-Vis spectra of supernatant measured with JASCO V-750 UV-Vis spectrophotometer [7].

Table 1: Samples' name and corresponding preparation conditions

Title	Acid	pH
TC-1	HCl	-1
TC1.5		1.5
TN-1	HNO_3	-1
TN1.5		1.5
TS-1	H_2SO_4	-1
TS1.5		1.5

RESULT AND DISCUSSION

a. Physicochemical properties

Fig. 1 presents the FESEM images of the synthesized WO_3 materials which implies that all samples have nanostructure morphology but with a remarkable difference in morphology. At pH = -1.0, all three samples TN-1, TC-1, and TS-1 exhibit the morphology of nanocuboid but with different average dimensions. In detail, TC-1 has the largest average dimensions of 150×140×40 nm, while TN-1 sample shows slightly smaller average dimension of ~ 100×100×40 nm, and the TS-1 sample has the smallest average size of roughly 50×50×20 nm. At pH 1.5, all three samples (TC1.5, TN1.5, and TS1.5) exhibit the morphology of nanobundle in co-existence with nanoparticles. In detail, both TN1.5 and TC1.5 samples display coexistence of nanobundle and nanoparticle morphologies, while sample TS1.5 shows only nanorod bundles, with no noticeable particle clusters. These findings suggest that both pH level and the type of acid play crucial roles in determining the morphology and grain size of the WO_3 material prepared via hydrothermal method.

Fig. 2 exhibits the XRD patterns of samples which implies the strong effect of the acidity on the crystal phase of the WO_3 nanostructures. At pH = 1, the diffraction peaks of all three sample TC-1, TN-1, and TS-1 fit well to the monoclinic phase of WO_3 (ICDD card No 01-071-2141). As the pH increases to pH = 1.5, all major diffraction peaks of sample TC1.5, TN1.5, and TS1.5 can be indexed as the hexagonal phase of hexagonal WO_3 (ICDD 01-075-2187). These results indicate that the crystal phase could be controlled through changing the type of acid and/or the pH of the precursor suspension.

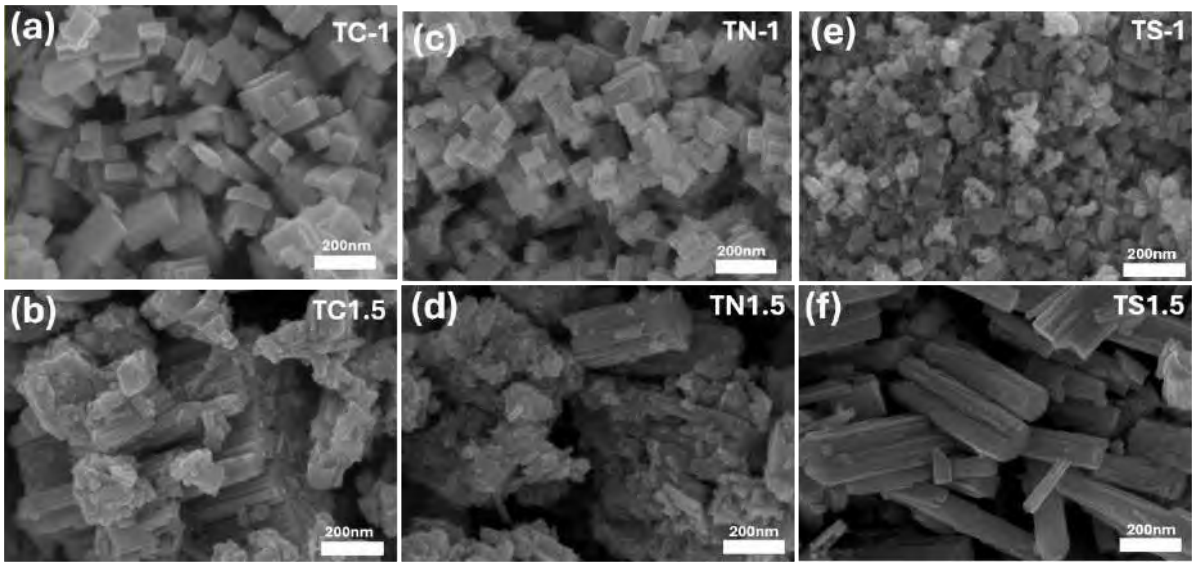


Figure 1: FESEM images of samples

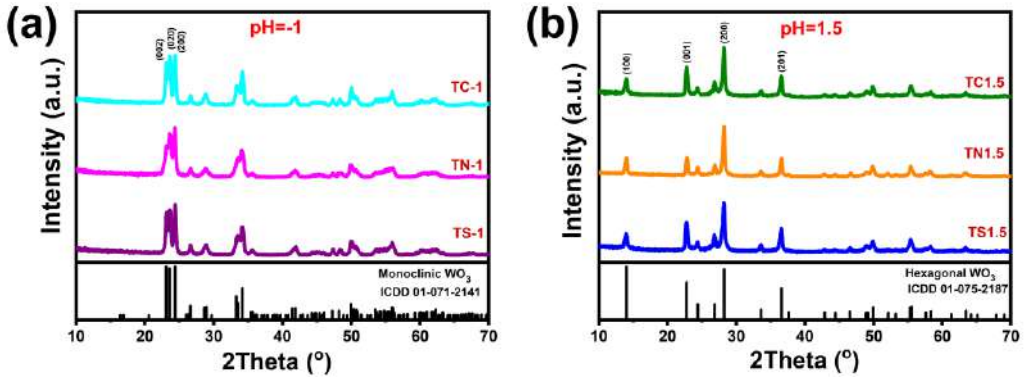


Figure 2: XRD patterns of samples synthesized using different acids at various pH values in comparison with standard ICDD card of monoclinic WO_3 (ICDD 01-071-2141) and hexagonal WO_3 (ICDD 01-075-2187)

b. MB adsorption performance

The environmental remediation capability of the material was evaluated through its MB adsorption performance. Fig. 3a shows the evolution of MB removal efficiency of samples prepared with different acids in different acidic environments. The results show that the adsorption process occurred rapidly during the first 6 min, and then changed insignificantly from 12 to 30 min, indicating that the system reached adsorption equilibrium after 6 min.

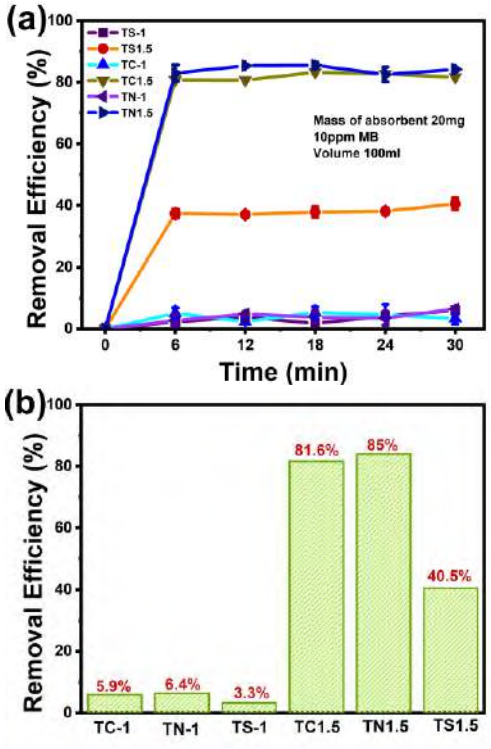


Figure 3: (a) Evolution of MB removal efficiency of the samples and (b) MB removal efficiency after 30 min

Further analysis shows that at pH = -1, three samples exhibited low adsorption performance. The adsorption efficiency remained below 5 %, and the adsorption capacity was less than 1 mg/g. For samples prepared at pH = 1.5, under the same conditions, the adsorption capacity of the material was significantly improved in all samples. The adsorption capacity of TC1.5 and TN1.5 reached 81.6 % and 85 % with corresponding adsorption capacities of 40.8 and 42.0 mg/g, respectively (Fig. 3b). In contrast, the TS1.5 sample exhibited a much lower removal efficiency of 40.5 %, with an adsorption capacity of only 20.3 mg/g.

To understand the adsorption kinetics of the sample synthesized in pH = 1.5 was carried out. Two kinetic models were studied: the pseudo-first order and pseudo-second order models (Eqs. 1 and 2) [7].

$$\ln (q_e - q_t) = - k_1 c + \ln q_e \quad (1)$$

$$t/q_t = t/q_e + 1/(k_2 \times q_e^2) \quad (2)$$

where q_i and q_t are the adsorption capacity (mg/g) at equilibrium time and time t, respectively; $k_1(min^{-1})$ and k_2 (mg/mg.min) are the pseudo-first order and pseudo-second-order model rate constants, respectively. The fitting results are displayed in Fig. 4. The corresponding parameters calculated from the above kinetic models are given in Table 2.

The fitted results show that the pseudo-first-order model does not fit well with the adsorption process while all samples fit well to the pseudo-second-order adsorption model, with high correlation coefficients ($R^2 > 0.99$). These results suggest that the adsorption of MB on the material surface primarily follows a physisorption mechanism. For the adsorption of MB, TN1.5 has the highest pseudo-second-order model rate constant, followed by TC1.5 and while TS1.5 showed the lowest rate constant among the three samples.

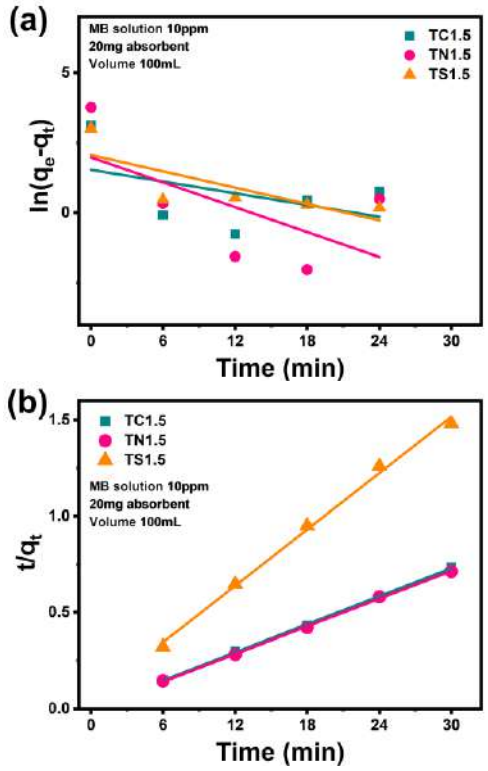


Figure 4: (a) Pseudo-first-order model of $\ln(q_i-q_t)$ over time and (b) pseudo-second-order kinetic plot of t/qt over time for MB adsorption of the samples

Table 2: Adsorption kinetic model parameters of the sample in pH = 1.5

		TC1.5	TN1.5	TS1.5
q_e (mg/g) (Experimental)		40.8	43	20.3
Pseudo-first order	q_e (mg/g) (Calculated)	4.61	7.1	7.84
	k_1	0.16	0.38	2.24
	R^2	0.23	0.41	0.59
Pseudo-second order	q_e (mg/g) (Calculated)	41.6	43.5	20.5
	k_2	0.29	0.26	0.032
	R^2	0.99	0.99	0.99

CONCLUSION

WO_3 nanostructures with different crystal phases and morphologies were successfully synthesized via a facile hydrothermal method in different acidic environments using different acids. The variation in pH leads to changes in both the crystal structure and morphology of WO_3 nanostructures. At low pH value or in highly acidic environment (pH = -1), the nanocuboid morphology with monoclinic crystal phase were observed, while at high pH value or less acidic environment (pH = 1.5), the nanobundle morphology with hexagonal crystal phase were formed. The type of acid does not affect the crystal structure but affects the morphology of the obtained samples. The difference in morphology and crystal structure results in the difference in MB removal performance. Samples prepared in the low acidic environment (pH = 1.5) exhibit a remarkably higher MB removal performance than the ones prepared in the highly acidic environment (pH = -1.0). Two samples TC1.5 and TN1.5 show the highest MB removal efficiency of 81.6 and 85 %, respectively. These results imply that the WO_3 nanostructures with designed morphology and crystal phase could be facile prepared via hydrothermal method for designed applications.

References

1. D. Xu et al., ACS Appl. Mater. Interfaces, 6, 9321 (2014).
2. V. Jeyavani and S. P. Mukherjee, Inorg. Chem., 61, 45, 18119 (2022).
3. F. Ayagh et al., J. Cryst. Growth, 611 (2023).
4. P. Ou et al., ACS Omega, 7, 8833 (2022).
5. C.T. Nguyen et al., Phase Transitions, 94, 651 (2021).
6. T.L.A. Luu et al., Vietnam J. Sci. Technol., 56, 127 (2018).
7. V.H. Nguyen et al., Mater. Chem. Phys., 316, 129033 (2024).

NGHIÊN CỨU THIẾT LẬP BUỒNG VI KHÍ HẬU CHO NGHIÊN CỨU KHẢO SÁT SINH TRƯỞNG CỦA CÂY HÚNG TRẮNG

Bùi Bình Nguyên, Tống Quang Công, Vũ Thị Nghiêm, Phạm Thị Liên, Phạm Văn Trường, Chu Thu Hà, Đoàn Tuấn Anh, Vũ Thị Thái Hà, Nguyễn Trọng Thành, Trần Quốc Tiến*

Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, Số 18 Hoàng Quốc Việt, Nghĩa Đô, Hà Nội

*Email: tientq@ims.vast.ac.vn

Tóm tắt:

Báo cáo này đề cập đến một hệ thống điều khiển nhà vi khí hậu cho trồng cây công nghệ cao với sự kết hợp của các hệ thống như hệ thống chiếu sáng; hệ thống tưới tiêu nước và dinh dưỡng cho đất nuôi trồng cây, phun sương và điều khiển nhiệt độ; hệ thống cảm biến giám sát môi trường sinh trưởng (như nhiệt độ, độ ẩm, cường độ ánh sáng, độ dẫn trong đất,...) của cây trồng. Tất cả các hệ thống vừa nêu trên sẽ được điều khiển, theo dõi và giám sát một cách tự động qua một bộ điều khiển gồm màn hình cảm ứng và bộ điều khiển lập trình. Bộ điều khiển giao tiếp với các hệ thống phụ bằng chuẩn giao tiếp RS-485 thông qua giao thức Modbus RTU. Việc kết hợp này sẽ đảm bảo tạo ra môi trường sinh trưởng tối ưu nhất cho cây trồng về nhiệt độ, độ ẩm, ánh sáng,… của môi trường không khí và nhiệt độ, độ ẩm, độ dẫn, nồng độ PH,… của đất nuôi. Hệ thống được sử dụng để nghiên cứu ảnh hưởng của điều kiện chiếu sáng sinh trưởng của cây húng trắng. Kết quả minh chứng hệ thống hoạt động ổn định, đáng tin cậy.

Từ khóa: Buồng vi khí hậu, giám sát sinh trưởng, húng trắng.

GIỚI THIỆU

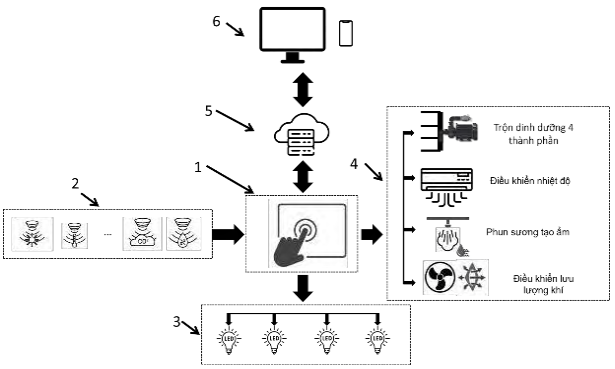
Ánh sáng là yếu tố thiết yếu duy trì sự sống trên Trái đất. Đối với động vật, ánh sáng không chỉ hỗ trợ thị giác mà còn điều hòa nhịp sinh học và ảnh hưởng đến hành vi. Đối với thực vật, ánh sáng là nguồn năng lượng chủ đạo cho quá trình quang hợp, đồng thời tham gia điều tiết nhiều hoạt động sinh lý - sinh hóa khác [1]. Trong số các yếu tố môi trường tác động đến sinh trưởng và phát triển của cây trồng, ánh sáng được xem là một trong những thành tố quan trọng hàng đầu, ngang tầm với dinh dưỡng, nước và nhiệt độ.

Tác động của ánh sáng đến thực vật trải rộng trên toàn bộ dải phổ từ tia cực tím (UV) đến hồng ngoại xa (FIR) [2]. Cây húng trắng (*Ocimum americanum*), thuộc họ Hoa môi (Lamiaceae), là loài thảo mộc được sử dụng phổ biến trong ẩm thực, dược liệu và công nghiệp chế biến nhờ hương thơm đặc trưng cùng giá trị sinh học cao [3]. Việc nghiên cứu ảnh hưởng của các điều kiện sinh trưởng, đặc biệt là yếu tố ánh sáng, đóng vai trò then chốt trong việc nâng cao năng suất và chất lượng sản phẩm của loài cây này.

Trong nghiên cứu này, chúng tôi thiết kế và chế tạo một hệ thống buồng vi khí hậu (VKH) cỡ nhỏ, cho phép kiểm soát chính xác các thông số nhiệt độ, độ ẩm và cường độ ánh sáng. Hệ thống được ứng dụng để đánh giá tác động của điều kiện chiếu sáng đến sinh trưởng và chất lượng cây húng trắng, góp phần cung cấp cơ sở khoa học cho các giải pháp tối ưu hóa canh tác trong môi trường kiểm soát.

THIẾT KẾ, CHẾ TẠO BUỒNG VI KHÍ HẬU

1. Sơ đồ khối hệ vi khí hậu



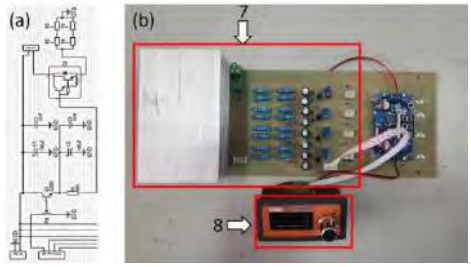
Hình 1. Sơ đồ khối hệ thống điều khiển nhà vi khí hậu bao gồm: (1) Khối điều khiển trung tâm; (2) Khối cảm biến thu thập dữ liệu môi trường; (3) Khối chiếu sáng; (4) Khối điều khiển vi khí hậu; (5) Khối lưu trữ đám mây; (6) Các thiết bị giám sát từ xa

Một hệ thống điều khiển nhà vi khí hậu thông thường có sơ đồ khối như Hình 1, bao gồm 6 thành phần chính là: (1) Khối điều khiển trung tâm gồm giao diện điều khiển và bộ điều khiển trung tâm PLC + HMI (cho phép người dùng giao tiếp với thiết bị qua màn hình cảm ứng); (2) Khối cảm biến thu thập dữ liệu môi trường (như nhiệt độ, độ ẩm, cường độ ánh sáng, độ dẫn trong đất,...); (3) Khối chiếu sáng gồm các đèn LED và bộ điều khiển

thông lượng sáng; (4) Khối điều khiển vi khí hậu (gồm hệ thống tưới tiêu nước và dinh dưỡng cho đất nuôi trồng cây, phun sương, thông gió và điều khiển nhiệt độ); (5) Khối lưu trữ đám mây; (6) Các thiết bị giám sát từ xa như điện thoại thông minh, máy tính,… Hệ thống sử dụng chuẩn giao tiếp RS 485 với phương thức điều khiển Modbus RTU đảm bảo độ tin cậy và chính xác khi giao tiếp giữa các khối trên cùng một đường bus.

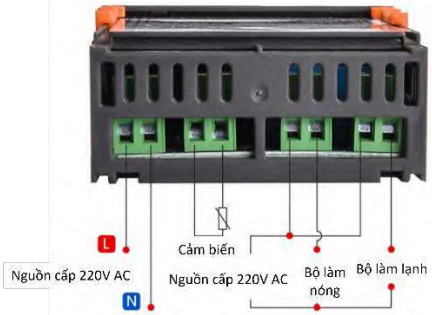
2. Môđun điều khiển cường độ sáng

Khối chiếu sáng bao gồm các đèn LED công suất cao được điều khiển thông qua môđun chiếu sáng. Môđun này cho phép thay đổi cường độ sáng của các đèn LED để phù hợp với từng giai đoạn sinh trưởng của cây trồng. Môđun có sơ đồ mạch nguyên lý như Hình 2a dựa theo cấu trúc Darlington. Cấu hình này cho phép điều khiển được khối đèn LED có công suất tối đa là 125 W. Hình 2b mô tả một môđun điều khiển thông lượng sáng bao gồm mạch điều khiển công suất (7) và nguồn điện áp điều khiển (8).



Hình 2. (a) Sơ đồ mạch nguyên lý Darlington mở rộng gồm 2 Transistor; (b) Hình ảnh một module chiếu sáng hoàn chỉnh

3. Môđun điều khiển nhiệt độ

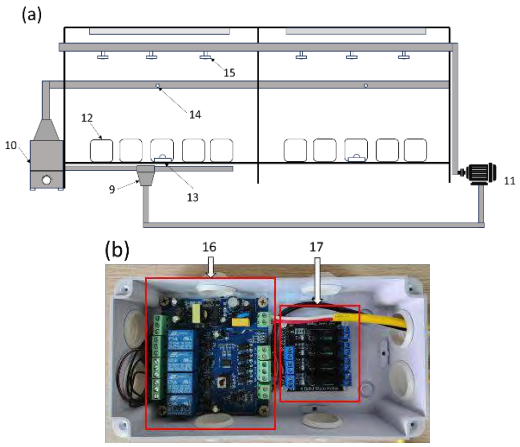


Hình 3. Sơ đồ kết nối bộ điều khiển STC-1000 với bộ điều khiển nhiệt độ trong phòng vi khí hậu

Để điều khiển nhiệt độ cho nhà vi khí hậu chúng tôi sử dụng bộ điều khiển STC-1000 để điều khiển một bộ điều hoà công suất 600 W. STC-1000 hoạt động dựa trên nguyên lý so sánh nhiệt độ đo được từ đầu dò cảm biến nhiệt độ NTC với giá trị cài đặt. Khi nhiệt độ vượt quá hoặc thấp hơn ngưỡng cho phép, bộ điều khiển sẽ kích hoạt rơle để đóng/ngắt thiết bị làm lạnh hoặc bộ làm nóng. Sơ đồ kết nối với bộ điều khiển STC-1000 được thể hiện như trên Hình 3. Với thiết kế nhỏ gọn, màn hình hiển thị rõ ràng và thao tác cài đặt đơn giản, STC-1000 phù hợp để xây dựng hệ thống điều khiển nhiệt độ tự động, đảm bảo môi trường ổn định cho cây trồng với độ tin cậy cao.

4. Môđun điều khiển độ ẩm

Trong nhà vi khí hậu, chúng tôi duy trì độ ẩm bằng việc sử dụng hệ thống phun sương - tưới nước tự động. Hệ thống này được mô tả như trong Hình 4a. Cụ thể, nước từ bể chứa được dẫn qua bộ lọc nước (9) để loại bỏ cặn bẩn trước khi phân phối cho cả bơm (11) công suất 60 W và máy phun sương (10) công suất 100 W. Bơm tạo áp lực đưa nước đến các vòi tưới (15) cấp trực tiếp cho chậu đặt cây (12), trong khi máy phun sương biến nước thành hạt sương mịn thoát ra qua các lỗ thoát sương (14) nhằm tăng độ ẩm và làm mát không khí. Hệ thống cảm biến (13) giám sát thông số môi trường giúp người dùng điều khiển hoạt động tưới và phun sương nhằm duy trì điều kiện sinh trưởng tối ưu cho cây trồng. Hệ thống được điều khiển thông qua môđun điều khiển độ ẩm gồm hai phần chính: một bo mạch điều khiển trung tâm có tích hợp 4 rơle cơ và một môđun rơle bán dẫn 4 kênh.



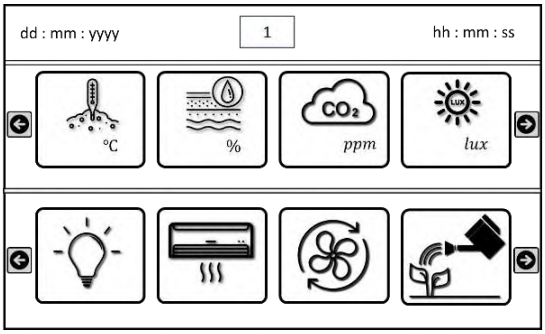
Hình 4. (a) Sơ đồ mô tả hệ thống tưới - phun sương bao gồm: (9) Bộ lọc nước, (10) Máy phun sương, (11) Máy bơm, (12) Chậu cây, (13) Cảm biến, (14) Lỗ thoát sương, (15) Vòi tưới nước; (b) Hình ảnh môđun điều khiển độ ẩm với: (16) Bo mạch điều khiển và (17) Môđun rơle bán dẫn

5. Môđun cảm biến

Để giám sát môi trường trong nhà vi khí hậu chúng tôi sử dụng hệ thống bao gồm nhiều cảm biến RS-GZWS-N01-2 và ES-SM-TH-01. Trong đó, GZWS-N01-2 là loại cảm biến tích hợp cho phép giám sát đồng thời cường độ ánh sáng, nhiệt độ và độ ẩm của

môi trường không khí với độ chính xác cao. Cụ thể, cảm biến ánh sáng đo dải 0-65.535 lux, cảm biến nhiệt độ hoạt động trong khoảng -40 ~ 80 °C, còn cảm biến độ ẩm đo từ 0-100 %RH. Còn cảm biến ES-SM-THEC-01 cũng là loại tích hợp đo độ ẩm đất, nhiệt độ đất và độ dẫn điện (EC). Thiết bị có phạm vi đo từ 0-100 % RH, nhiệt độ từ -40 °C đến +80 °C và độ dẫn điện phù hợp theo tiêu chuẩn môi trường đất. Cả hai loại cảm biến cho phép truyền dữ liệu qua giao thức RS485 Modbus-RTU ổn định trên khoảng cách xa, tương thích với bộ điều khiển trung tâm mà chúng tôi sử dụng.

6. Giao diện người dùng

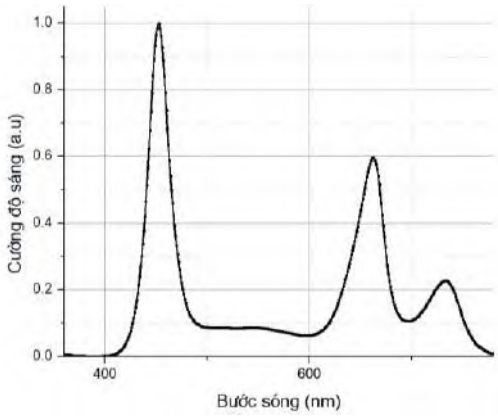


Hình 5. Hình ảnh trang chủ của giao diện hệ thống điều khiển nhà vi khí hậu

Việc điều khiển và giám sát hệ thống nhà vi khí hậu vô cùng thuận tiện vì chúng tôi sử dụng giao diện người dùng hỗ trợ tiếng việt. Giao diện trên Hình 5 gồm hai phần chính: phần thông số cảm biến và các trang chức năng trong hệ thống. Phần thông số cảm biến hiển thị các giá trị môi trường gồm nhiệt độ (°C), độ ẩm (%), cường độ ánh sáng (lux) và nồng độ CO_2 (ppm) được đo bởi cảm biến. Người dùng có thể nhấn nút sang trái hoặc sang phải để theo dõi các cảm biến khác. Phần các trang chức năng gồm điều khiển hệ thống đèn LED, điều khiển nhiệt độ (điều hoà), điều khiển thông gió, điều khiển trộn dinh dưỡng, điều khiển tưới tiêu và hệ thống phun sương. Thông tin từ cảm biến được xử lý để tự động kích hoạt hoặc điều chỉnh các thiết bị trong các trang chức năng, giúp duy trì điều kiện tối ưu cho cây trồng. Giao diện được thiết kế trực quan với biểu tượng minh họa rõ ràng cho từng chức năng.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Sau khi hoàn thành thiết kế, chế tạo hệ thống nhà vi khí hậu có kích thước 1,5×1,5×1,5 m bằng các tấm panel xốp cách nhiệt, chúng tôi tiến hành đo khảo sát phổ phát xạ và kiểm tra thông lượng sáng của hệ đèn chiếu sáng cho cây trồng. Đây là yếu tố quyết định đến sinh trưởng của cây vì nếu phổ ánh sáng không phù hợp hoặc thông lượng sáng không đủ sẽ khiến cây phát triển kém. Hình 6 biểu diễn các đường đặc trưng quang phổ thu được của hệ đèn LED trong nhà vi khí hậu được đo bởi phổ kế Konica Cl 500a.



Hình 6: Phổ quang nguồn LED tổng hợp.

Tiếp theo, chúng tôi khảo sát thông lượng sáng bằng cách đặt đầu đo của cảm biến Konica Cl 500a ở khoảng cách 70 cm so với nguồn đèn LED thu được kết quả như trên bảng 1.

Bảng 1: Thông lượng ánh sáng theo điện áp điều khiển

Điện áp (V)	Cường độ sáng (lux)	Điện áp (V)	Cường độ sáng (lux)
1	507	6	1516
2	630	7	1753
3	871	8	1987
4	1060	9	2189
5	1305	10	2358

Tiếp đến, chúng tôi kiểm tra hoạt động của bộ điều khiển nhiệt độ. Với kích thước nhà vi khí hậu là 1,5×1,5×1,5 m thì bộ điều khiển STC-1000 và môđun công suất 600 W có thể làm lạnh được trong khoảng nhiệt độ từ 20-25 ^{o}C với độ chính xác ±0,5 ^{o}C. Cụ thể, khi nhiệt độ bên ngoài nhà vi khí hậu là 35 ^{o}C thì sau khoảng 5 phút để nhiệt độ xuống đến 30 ^{o}C và khoảng 12 phút để nhiệt độ xuống tới 25 ^{o}C.

Bên cạnh đó, chúng tôi cũng tiến hành kiểm tra hoạt động của môđun điều khiển độ ẩm. Với máy phun sương công suất 100 W và máy bơm công suất 60 W thì để duy trì độ ẩm cho phòng vi khí hậu kích thước như trên từ 80-90 % cần thời gian rất ngắn khoảng 30 giây là đạt mức yêu cầu.

Hệ thống nhà vi khí hậu nhận phản hồi tín hiệu môi trường từ hệ thống cảm biến mỗi giây một lần như trên Hình 7. Với hệ cảm biến gồm 2 cảm biến môi trường không khí và cảm biến môi trường đất ta có

thể giám sát được sự sinh trưởng cây trồng 1 cách nhanh chóng, giúp tối ưu được điều kiện phát triển cho cây trồng.

Hình 7. Hình ảnh thông số thu được cảm biến môi trường đất (trái) và hình ảnh cảm biến môi trường không khí (phải)

Chúng tôi tiến hành cài đặt chạy thử nghiệm trồng húng trắng với 2 cường độ chiếu sáng khau là 1200 lux và 2400 lux ở điện áp điều khiển lần tương ứng lần lượt là 5,5 V và 10 V. Cây trồng sinh trưởng trong điều kiện chiếu sáng ngày 16 tiếng từ 8 giờ đến 24 giờ, độ ẩm sinh trưởng khoảng 80 % và tưới nước ngày 2 lần vào lúc 09h00 sáng và 15h00 hàng ngày.

Hình 8. Hình ảnh cây húng trắng được trồng trong buồng VKH ở cường độ 1200 lux (trái) và 2400 lux (phải)

Thử nghiệm trồng cây húng trắng được tiến hành trong thời gian 3 tháng với hai mức cường độ ánh sáng khác nhau. Cây giống húng trắng được chuẩn bị và trồng trong buồng vi khí hậu (VKH) với các thông số nhiệt độ, độ ẩm và chiếu sáng được kiểm soát chặt chẽ. Hình 8 là ảnh cây húng trắng trồng trong buồng VKH ở cường độ 1200 lux (trái) và 2400 lux (phải) được chụp ở giai đoạn 2 tháng tuổi. Sau thời gian theo dõi, cây sinh trưởng bình thường và cho thấy sự khác biệt rõ rệt về hình thái và sinh trưởng giữa các điều kiện chiếu sáng.

KẾT LUẬN

Nghiên cứu đã thiết kế, chế tạo và vận hành thành công một hệ thống nhà vi khí hậu (VKH) cỡ nhỏ có khả năng kiểm soát chính xác các thông số môi trường quan trọng như nhiệt độ, độ ẩm và cường độ ánh sáng. Hệ thống tích hợp các môđun chuyên biệt gồm khối chiếu sáng LED công suất cao điều khiển theo điện áp 0-10 V, bộ điều khiển nhiệt độ STC-1000 kết hợp điều hòa 600 W, môđun điều khiển độ ẩm sử dụng máy phun sương và bơm áp lực, cùng hệ thống cảm biến đa thông số truyền dữ liệu qua giao thức RS485 Modbus RTU.

Các thử nghiệm thực tế cho thấy hệ thống đáp ứng tốt yêu cầu kỹ thuật: dải điều chỉnh cường độ sáng rộng (507-2358 lux), khả năng duy trì nhiệt độ ổn định với sai số ±0,5 °C, và điều chỉnh độ ẩm nhanh chóng đạt mức 80-90 %. Ứng dụng trong thí nghiệm trồng cây húng trắng (Ocimum americanum) trong 3 tháng với hai mức cường độ ánh sáng (1200 lux và 2400 lux) cho thấy cây sinh trưởng bình thường, đồng thời thể hiện sự khác biệt rõ rệt về hình thái và tốc độ phát triển giữa các điều kiện chiếu sáng.

Kết quả này khẳng định hệ thống VKH được chế tạo có tiềm năng ứng dụng trong nghiên cứu ảnh hưởng của các yếu tố môi trường đến sinh trưởng cây trồng, cũng như trong sản xuất nông nghiệp công nghệ cao quy mô nhỏ, giúp tối ưu hóa năng suất và chất lượng sản phẩm.

Lời cảm ơn: Công trình này được hỗ trợ về kinh phí từ đề tài NCVCC04.01/25-25.

Tài liệu tham khảo

1. L.C. Roden, and R.A. Ingle. The Plant Cell, 21(9), 2546-2552 (2009).
2. O.S. Ptushenko, V.V. Ptushenko, and A.E. Solovchenko. Life, 10(3), 25 (2020).
3. R. Kumar, P. Saha, P. Lokare, K. Datta, P. Selvakumar, and A. Chourasia. International Journal for Research in Applied Sciences and Biotechnology, 9(2), 221-226. (2022).

CHẾ TẠO HẠT NANO KIM LOẠI BẰNG KỸ THUẬT LASER TRONG CÁC DUNG MÔI TƯƠNG THÍCH SINH HỌC ỨNG DỤNG TRONG CẢM BIẾN RAMAN

Trần Trọng Đức*, Nguyễn Thị Hương Giang, Nguyễn Thế Bình

Khoa Vật lý, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội, Số 334 Nguyễn Trãi, Thanh Xuân, Hà Nội

*Email: ductt@hus.edu.vn

Tóm tắt:

Chúng tôi đã nghiên cứu đưa ra quy trình đơn giản để chế tạo các hạt nano kim loại hiếm như Au, Ag bằng kỹ thuật bào mòn laser xung trong các dung dịch tương thích sinh học. Hình dạng của các hạt nano thu được có dạng cầu và phạm vi đường kính của chúng phụ thuộc vào các điều kiện chiếu xạ ban đầu. Các keo hạt nano sau đó được lắng đọng trên các tấm Si để tạo thành một cảm biến SERS. Phổ SERS được ghi lại bằng máy quang phổ Micro Raman kích thích bằng bước sóng 632,8 nm. Kết quả cho thấy các cảm biến SERS chế tạo từ các hạt nano kim loại sạch đều có độ ổn định cao, với hệ số tăng cường đạt tới khoảng 106 và có thể phát hiện phổ SERS của Malachite Green ở nồng độ thấp đến 0,01 ppm.

Từ khóa: Tán xạ Raman tăng cường bề mặt, SERS, kỹ thuật bào mòn laser, hạt nano kim loại.

GIỚI THIỆU

Cùng với sự phát triển của khoa học công nghệ hiện nay, hiệu ứng tán xạ Raman tăng cường bề mặt (SERS) đã được phát triển mạnh mẽ cho phép phát hiện các chất phân tích ở nồng độ vết [1-3]. Có nhiều phương pháp hóa học, vật lý khác nhau để chế tạo hạt nano kim loại cho phép nghiên cứu hiệu ứng SERS, trong đó chúng tôi đã chọn sử dụng phương pháp bào mòn laser (Pulsed laser ablation - PLA). Đây là phương pháp có ưu điểm nổi bật là thời gian chế tạo nhanh, có thể chế tạo trong nhiều loại chất lỏng tinh khiết khác nhau tương thích đối tượng cần phân tích phổ Raman, keo hạt nano chế tạo được không có các tiền chất hóa học ảnh hưởng đến phổ Raman cần khảo sát [4-7].

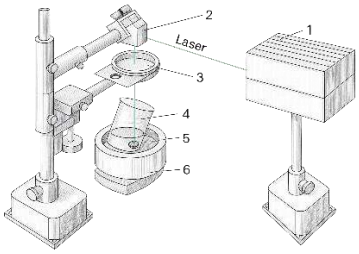
Sử dụng laser xung Nd:YAG (Quanta Ray Pro 230-USA) chúng tôi đã thiết kế một hệ thiết bị chế tạo hạt nano kim loại tại phòng thí nghiệm. Sau nhiều nghiên cứu, thử nghiệm chúng tôi đã xác định được các quy trình chế tạo ổn định các hạt nano kim loại vàng, bạc,… trong một số chất lỏng tinh khiết khác nhau bằng phương pháp ăn mòn laser. Để phục vụ chế tạo cảm biến SERS, chúng tôi tập trung vào nghiên cứu chế tạo hạt nano kim loại (Au, Ag) trong nước và trong ethanol tinh khiết. Keo hạt nano kim loại trong nước và ethanol tinh khiết là ưu thế của phương pháp ăn mòn laser so với các phương pháp khác và rất lý tưởng cho ứng dụng trong SERS. Hệ số tăng cường sẽ cao hơn khi các phân tử chất cần đo được tiếp xúc gần hơn với bề mặt kim loại. Các keo hạt nano kim loại (Au, Ag) trong chất lỏng được chế tạo bằng kỹ thuật PLA sẽ được ngưng đọng trên bề mặt rắn để tạo thành các bề mặt kim loại cấu trúc nano (cảm biến SERS) [4]. Chúng tôi đã nghiệm thử nghiệm với nhiều bề mặt chất rắn khác nhau (kim loại, thủy tinh, Si,…). Trong báo cáo này, chúng tôi sẽ trình bày kết quả nghiên cứu sử dụng các hạt nano Au và Ag chế tạo bằng kỹ thuật bào mòn laser trong môi trường sạch, tinh khiết, tương thích sinh học để tạo ra các cảm biến SERS trên bề mặt Silic (Si).

THỰC NGHIỆM

Dựa trên nguyên lý và phương pháp PLA, chúng tôi đã xây dựng hệ thiết bị chế tạo keo hạt nano kim loại trong môi trường chất lỏng (Hình 1). Trong đó, chùm laser được hội tụ lên bề mặt tấm kim loại bằng hệ các linh kiện quang học sao cho khoảng cách từ thấu kính đến bề mặt tấm kim loại dễ dàng điều chỉnh được. Để thay đổi liên tục vị trí ăn mòn trên tấm kim loại, cuvet đặt tấm kim loại được quay trong quá trình ăn mòn laser nhờ một mô tơ quay (9 vòng/phút). Thấu kính được chọn có tiêu cự 150 mm.

Vật liệu bia ăn mòn là tấm kim loại tinh khiết đặt trong cuvet chứa 10 mL chất lỏng tinh khiết, có khả năng tương thích sinh học cao (được chọn tùy theo mục đích sử dụng). Vật liệu ăn mòn để tạo ra hạt nano có thể là bia kim loại, hợp kim hoặc bán dẫn tinh khiết. Trong trường hợp kim loại (Au, Ag, Cu, Pt,…), bia được dát mỏng thành tấm có đường kính cỡ 7 mm, dày khoảng 1 mm. Độ tinh khiết của hạt nano phụ thuộc vào độ tinh khiết của các tấm kim

loại này. Tấm kim loại được rửa sạch bằng máy rung siêu âm. Chất lỏng (10 mL) được rót vào một cuvet trong đó đặt sẵn tấm kim loại cần ăn mòn laser.



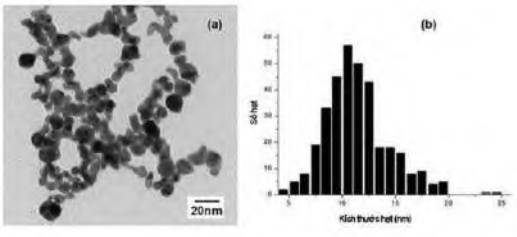
Hình 1: Sơ đồ hệ thiết bị chế tạo keo hạt nano kim loại trong môi trường chất lỏng

Ưu điểm của phương pháp PLA là có thể chế tạo hạt nano trong rất nhiều chất lỏng tinh khiết, có khả năng tương thích sinh học khác nhau. Các chất lỏng chúng tôi thường dùng là: nước cất, ethanol, dung dịch PVP, PVA,… Trong trường hợp dung dịch, nồng độ dung dịch có thể thay đổi tùy mục đích sử dụng. Hình thái, kích thước, chất lượng hạt nano kim loại phụ thuộc vào các thông số của laser và thời gian chiếu sáng laser. Điều này đã được chúng tôi nghiên cứu xác định cho từng vật liệu cụ thể. Để chế tạo hạt nano kim loại Au, Ag trong báo cáo này laser được đặt ở chế độ Q-switching, năng lượng xung tối đa 1200 mJ, độ rộng xung 7-10 ns, tần số lặp lại 10 Hz, bước sóng cơ bản 1064 nm, công suất trung bình 450 mW, thời gian chiếu sáng (ăn mòn laser) 15 phút.

Keo hạt nano kim loại sau chế tạo sẽ được đo đạc xác định hình thái, cấu trúc, kích thước hạt bằng các phép đo phổ hấp thụ UV-Vis, nhiễu xạ X-Ray, khảo sát ảnh chụp trên kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM), quang phổ SERS trên máy quang phổ kế xách tay i-RamanPro.

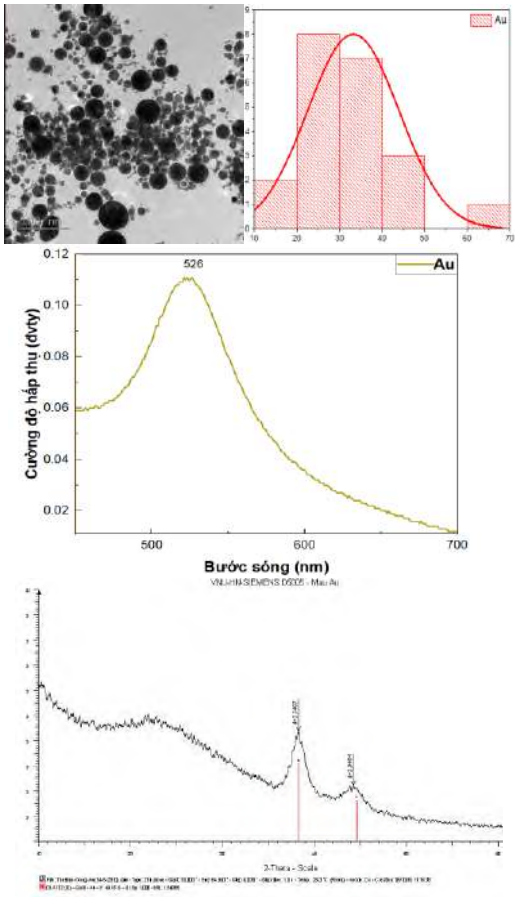
KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Với quy trình chế tạo trên, chúng tôi đã chế tạo hạt nano Au và Ag trong nước cất và ethanol. Kết quả chế tạo hạt nano Au trong ethanol có dạng gần cầu kích thước thay đổi từ 5-25 nm với kích thước trung bình 13 nm (Hình 2).



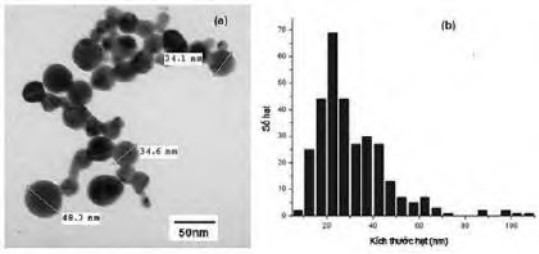
Hình 2: Ảnh SEM, phổ phân bố kích thước hạt của keo hạt nano Au trong ethanol

Các keo hạt nano Au chế tạo trong nước cất có dạng gần cầu kích thước thay đổi từ 10-55 nm với kích thước trung bình 35 nm, có cấu trúc tinh thể và có đỉnh phổ hấp thụ UV-Vis đặc trưng tại 526 nm tương ứng với các công bố trên thế giới [8] (Hình 3).



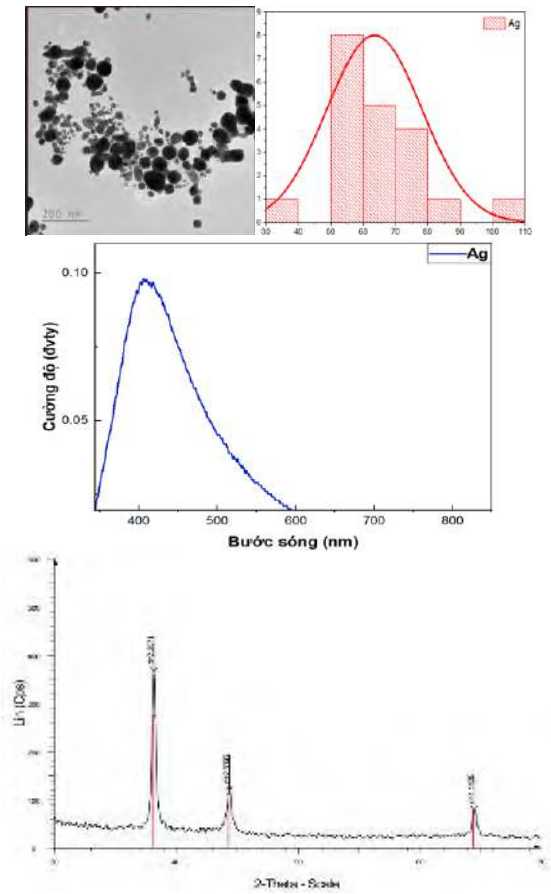
Hình 3: Ảnh SEM, phổ phân bố kích thước hạt, UV-Vis, XRD của keo hạt nano Au trong nước cất

Kết quả chế tạo hạt nano Ag chế tạo trong ethanol có dạng gần cầu kích thước thay đổi từ 5 đến 60 nm với kích thước trung bình 31 nm (Hình 4).



Hình 4: Ảnh SEM, phổ phân bố kích thước hạt của keo hạt nano Ag trong ethanol

Các keo hạt nano Ag chế tạo trong nước cất có dạng gần cầu kích thước thay đổi từ 20-80 nm với kích thước trung bình 55 nm, có cấu trúc tinh thể và có đỉnh phổ hấp thụ UV-Vis đặc trưng tại 410 nm tương ứng với các công bố trên thế giới của keo hạt nano Ag [9] (Hình 5).

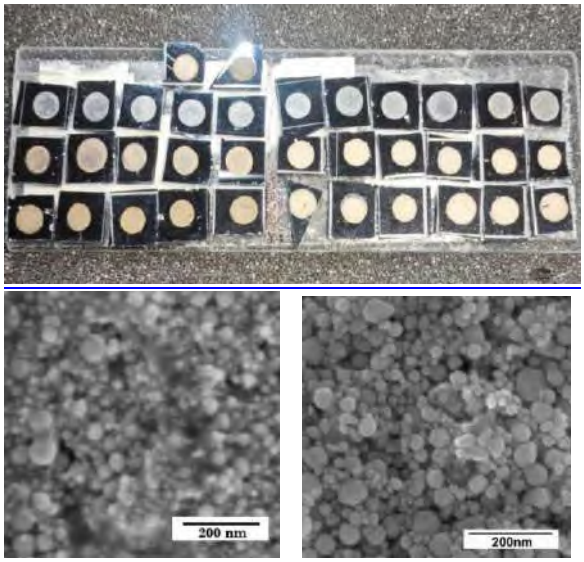


Hình 5: Ảnh SEM, phổ phân bố kích thước hạt của keo hạt nano Ag trong nước cất

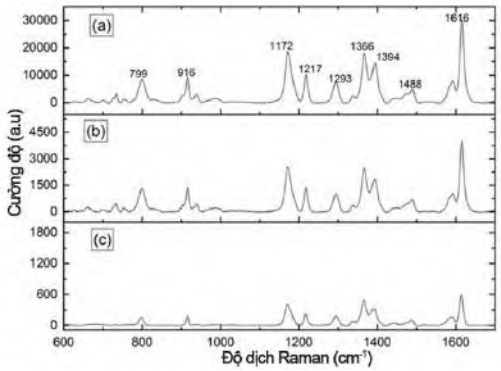
Phổ hấp thụ của keo hạt nano Au, Ag trong nước cất cho thấy độ rộng phổ lớn, điều này thể hiện sự phân bố không đồng đều của kích thước hạt nano trong dung dịch keo. Điều này cũng hoàn toàn phù hợp với lý thuyết của phương pháp PLA và phổ phân bố kích thước hạt thu được.

Một phiến Si loại p (100) dày 525 µm được rửa sạch bằng ethanol, acetone và nước cất sau đó được ngâm 15 phút trong HNO_3 50 % và 15 phút trong HF 6 % để loại trừ kim loại và SiO_2 trên bề mặt. Sau khi rửa lại bằng nước cất trong máy rửa siêu âm và làm khô, tấm Si được cắt thành các tấm vuông kích thước 7 mm × 7 mm. Sử dụng một pipet (10-100 µL) nhỏ 15 µL keo hạt nano Au (hoặc Ag) trong nước cất lên tấm Si và để khô trong máy sấy ở 70 ^oC. Tấm Si được đặt trên mặt phẳng ngang vi chỉnh bằng bọt nước, cách đầu pipet một khoảng cố định là 5 mm. Sau khi nhỏ, giọt keo hạt nano tạo thành một vết tròn đường kính 6 mm trên bề mặt Si (Hình 6a).

Quan sát trên ảnh SEM cho thấy bề mặt các cảm biến SERS có phân bố tương đối đồng đều, bề mặt có nhiều vùng gồ ghề, tăng diện tích tiếp xúc và khả năng hấp phụ giữa các cấu trúc nano-plasmonic và chất cần đo. Các hạt nano Au (hoặc Ag) trong ethanol không được sử dụng mặc dù khô nhanh hơn vì dính ướt bề mặt Si, không tạo ra được vết tròn. Do hiệu ứng sức căng bề mặt và mao dẫn, sau khi khô mật độ hạt nano tăng dần từ tâm ra biên vết tròn trên bề mặt Si (hiệu ứng "coffee ring").



Hình 6: Ảnh chụp và ảnh SEM của các cảm biến SERS Au/Si và Ag/Si sau khi nhỏ 4 lớp keo hạt

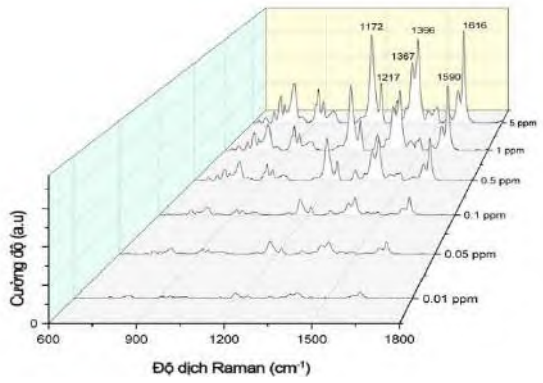


Hình 7: Phổ SERS trên cảm biến SERS Au/Si của MG nồng độ: (a) 10 ppm; (b) 1 ppm; và (c) 0,1 ppm

Quá trình trên có thể được lặp lại để tạo ra nhiều lớp hạt trên bề mặt Si. Chúng tôi đã làm nhiều thí nghiệm đo phổ SERS để xác định số lớp hạt nano và vùng làm việc thích hợp. Kết quả so sánh phổ SERS của cùng chất thử là MG 1 ppm cho thấy số lớp hạt nano tăng cường mạnh và độ lặp lại tốt là 4 lớp và vùng vành tròn sát biên với độ dày 700 µm. Diện tích làm việc trên bề mặt cảm biến SERS như vậy là đủ rộng so với kích thước vết laser đường kính 10-50 µm trong phép đo Raman. Các cảm biến SERS này được ký hiệu là Au/Si và Ag/Si. Độ nhạy và đô lặp lại phổ Raman của các cảm biến Au/Si và Ag/Si được kiểm tra đánh giá bằng phổ Raman của Malachite Green (MG) với các nồng độ thấp. Kết

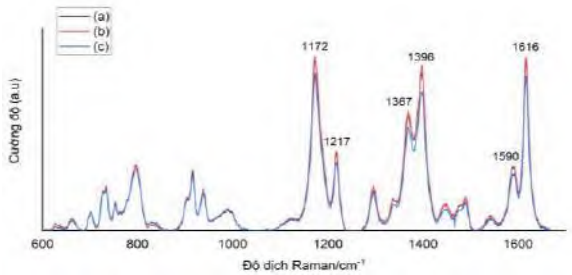
quả cho thấy cả hai cảm biến đều có độ nhạy cao, cho phép thu phổ MG phân giải rõ với nồng độ thấp hơn 0,1 ppm (Hình 7, Hình 8).

Tính toán hệ số tăng cường cho kết quả hệ số tăng cường SERS EF của cảm biến Au/Si với MG 10 ppm đạt đến 2×10^6 lần.



Hình 8: Phổ SERS trên cảm biến SERS Ag/Si của MG nồng độ: (a) 5 ppm; (b) 1 ppm; (c) 0,5 ppm; (d) 0,1 ppm;(e) 0,05 ppm; (f) 0,01 ppm

Kết quả đối sánh tương đương trên cảm biến SERS Ag/Si cho thấy hệ số tăng cường SERS EF đạt đến 10^7 lần, có độ nhạy lớn hơn ~5 lần so với cảm biến Au/Si.



Hình 9: Phổ SERS của MG nồng độ 1 ppm tại 3 vị trí (a), (b), (c) khác nhau trong vùng hoạt động của cảm biến Ag/Si

Tiến hành các đánh giá độ lặp lại phổ khi đo ở nhiều điểm khác nhau đối với chất thử là MG 1 ppm trên 3 vị trí khác nhau trong vùng hoạt động của cảm biến SERS Ag/Si, kết quả thu được độ lệch chuẩn tương đối của 5 đỉnh phổ đặc trưng của MG được tính toán có giá trị trung bình là 7 %. Như vậy độ lặp lại của cảm biến Ag/Si là khá cao trong vùng hoạt đông với độ rộng 700 μm của cảm biến SERS này.

KẾT LUẬN

Sử dụng laser Quanta Ray Pro 230 Nd: YAG, chúng tôi đã chế tạo thành công các hạt nano Ag, Au trong các dung môi sạch, tinh khiết, tương thích sinh học như nước cất, ethanol. Các hạt nano Au, Ag được chế tạo có dạng gần cầu, có cấu trúc tinh thể và phân tán đều trong dung môi sạch. Các hạt nano Au, Ag sạch được sử dụng để chế tạo cảm biến SERS, cho thấy độ ổn định cao, hệ số tăng cường SERS đối với chất thử Malachite Green đạt từ 10^6-10^7 lần, cho phép xác định nồng độ vết của MG tới 0,01 ppm. Mở ra nhiều tiềm năng nghiên cứu ứng dụng cấu trúc keo hạt nano sạch trong chế cảm biến SERS ứng dụng trong các điều kiện yêu cầu tương thích sinh học.

Tài liệu tham khảo

1. C.G. Blatchford et al., Surface Science 120, 435-455 (1982).
2. C. Carlomagno et al., Sci. Rep., 11, 4943 (2021).
3. H. Chen et al., ACS Sensors, 6, 2378 (2021).
4. T.D. Tran et al., Jounal of Raman Spectrocopy, 53, 6, 1039-1047 (2022).
5. M.C. Sportelli et al., Antibiotics (Basel), 7(3):67 (2018).
6. M. Stafe et al., Springer Series in Surface Sciences, 53, (2014).
7. O.A. Lazar et al., Laser Ablation - Applications and Modeling. IntechOpen, (2024).
8. V. Amendola et al., J. Phys. Chem. C, 113, 4277–4285 (2009).
9. M. Alim-Al-Razy et al., Journal of Physics, Conference Series, 1706, 012020 (2020).

TỔNG HỢP THANH NANO $NiCo_2O_4$ THỬ NGHIỆM ỨNG DỤNG TRONG CẢM BIẾN ĐIỆN HÓA PHÁT HIỆN CHẤT MÀU THỰC PHẨM SUDAN I

Nguyễn Ngọc Huyền[1,*], Ngô Xuân Đinh[1], Hồ Trung Hiếu[2], Vũ Ngọc Phan[3], Vũ Thị Hồng Hà[3], Phạm Đức Thắng[4], Nguyễn Huy Tiệp[5], Nguyễn Đăng Cơ[5], Lê Anh Tuấn[1]

[1]Viện Nghiên cứu Nano, Trường Kỹ thuật Phenikaa, Đại học Phenikaa, Đường Nguyễn Trác, Dương Nội, Hà Nội
[2]Khoa Khoa học và Kỹ thuật Vật liệu, Trường Kỹ thuật Phenikaa, Đại học Phenikaa, Đường Nguyễn Trác, Dương Nội, Hà Nội
[3]Khoa Công nghệ sinh học, Hóa học và Kỹ thuật Môi trường, Trường Kỹ thuật Phenikaa, Đại học Phenikaa, Đường Nguyễn Trác, Dương Nội, Hà Nội
[4]Khoa Vật lý, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội, Số 334 Nguyễn Trãi, Thanh Xuân, Hà Nội
[5]Khoa Vật lý kỹ thuật và Công nghệ nano, Trường Đại học Công nghệ, Đại học Quốc gia Hà Nội, Số 144 Xuân Thủy, Cầu Giấy, Hà Nội

*Email: huyen.nguyenngoc@phenikaa-uni.edu.vn

Tóm tắt:

Sudan I là thuốc nhuộm màu đỏ cam bị cấm sử dụng trong thực phẩm do đặc tính gây đột biến gen và ung thư. Trong nghiên cứu này, một nền tảng cảm biến điện hóa đã được thiết kế bằng cách sử dụng các thanh nano $NiCo_2O_4$ (NCO) biến tính trên điện cực in lưới carbon thương mại (NCO/SPE) được sử dụng để phát hiện Sudan I. Vật liệu NCO được chế tạo bằng phương pháp thủy nhiệt có hỗ trợ vi sóng. Đặc trưng cấu trúc và hình thái của vật liệu được phân tích thông qua phổ nhiễu xạ tia X (XRD) và kính hiển vi điện tử quét (SEM). Kết quả cho thấy rằng NCO đơn pha, có độ kết tinh tốt, có dạng là các thanh với đường kính 90 nm và chiều dài trung bình khoảng 800 nm được tạo bởi các hạt có kích thước từ 18-20 nm. Đặc trưng và đáp ứng điện hóa đối với Sudan I của NCO được nghiên cứu bằng phương pháp quét thế vòng tuần hoàn (CV), phổ tổng trở điện hóa (EIS) và phương pháp quét thế xung vi phân (DPV). Kết quả là NCO/SPE có tín hiệu dòng điện đỉnh oxy hóa cao hơn và vị trí đỉnh oxy hóa thấp hơn so với điện cực SPE trần. Điều này cho thấy cấu trúc nano NCO có khả năng xúc tác, tăng cường tín hiệu điện hóa phát hiện Sudan I và tiềm năng ứng dụng trong cảm biến điện hóa phát hiện chất màu thực phẩm Sudan I.

Từ khóa: $NiCo_2O_4$, thủy nhiệt, vi sóng, cảm biến điện hóa, Sudan I.

GIỚI THIỆU

Sudan I (1-phenylazo-2-hydroxynaphthol) là một sắc tố azoic tổng hợp, hòa tan trong lipid và được sử dụng làm phẩm màu thực phẩm để tạo màu đỏ. Tuy nhiên, Sudan I đã được khuyến cáo là không an toàn vì có khả năng gây ung thư và đột biến ở người [1]. Ngoài ra, Sudan I đã được Cơ quan Nghiên cứu Ung thư Quốc tế (IARC) phân loại là chất gây ung thư loại 3 vào năm 1975 [2]. Vì những lý do này, việc sử dụng Sudan I làm phụ gia trong thực phẩm đã bị nghiêm cấm. Vậy nên, việc phân tích Sudan I trong các mẫu thực phẩm là quan trọng. Nhiều phương pháp phân tích khác nhau đã được phát triển để xác định Sudan I như sắc ký lỏng hiệu năng cao (HPLC), điện di mao quản (CE) và phát quang hóa học. Các phương pháp này hầu hết đều có độ nhạy cao và giới hạn phát hiện thấp, tuy nhiên hạn chế chung của các kỹ thuật này là quy trình đo phức tạp, tốn thời gian và độ linh động kém. Do đó, cần phát triển phương pháp đơn giản có thể phát hiện nhanh Sudan I tại hiện trường. Thú vị hơn, nhóm -N=N- và nhóm -OH trong cấu trúc của Sudan I có thể bị khử và bị oxy hóa tương ứng, tạo ra các tín hiệu điện hóa [3]. Chính vì vậy, việc phát hiện Sudan I bằng cảm biến điện hóa đã nhận được nhiều sự quan tâm của các nhà khoa học và nhóm nghiên cứu [1, 4-6].

Việc biến tính điện cực làm việc là một trong những xu hướng hiện nay trong nghiên cứu điện hóa học. Các nền tảng cảm biến dựa trên các điện cực biến tính có độ dẫn điện cao hơn và điện trở chuyển điện tử thấp hơn. Bên cạnh đó, các điện cực đã biến tính có diện tích bề mặt lớn để tương tác với các chất phân tích mục tiêu cũng mang lại nhiều thuận lợi. Gần đây, $NiCo_2O_4$ (NCO) đã được sử dụng trong cảm biến điện hóa để phát hiện các chất phân tích sinh học và chất gây ô nhiễm môi trường như axit ascorbic, axit uric, dopamine, glucose, chì và cadmium [7, 8]. NCO có độ dẫn điện cao do các hóa trị hỗn hợp của cation Ni và Co có lợi cho quá trình truyền electron nhanh và có hoạt tính oxy hóa/khử tốt. Do đó, trong nghiên cứu này, các thanh

nano xốp NCO được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt có hỗ trợ vi sóng. Tính chất vật liệu được nghiên cứu thông qua giản đồ XRD và ảnh SEM. NCO được ứng dụng trong cảm biến cảm biến điện hóa phát hiện Sudan I dựa trên điện cực in lưới carbon (SPE) thương mại. NCO/SPE cho thấy tiềm năng trong việc phát hiện Sudan I.

THỰC NGHIỆM

Hóa chất: Sudan I (SD, 99 %) được mua từ Sigma-Aldrich. Mẫu vật liệu $NiCo_2O_4$ được chế tạo từ các tiền chất $Co(NO_3)_2.6H_2O$ (98,5 %), $Ni(NO_3)_2.6H_2O$ (99 %) và $(NH_2)_2CO$ (99 %) được mua từ Xilong Scientic Co, Ltd, Trung Quốc. Dung dịch đầu dò oxy hóa - khử chuẩn $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ được chuẩn bị từ $K_3[Fe(CN)_6]$ (99,5 %) và $K_4[Fe(CN)_6]$ (99,5 %) cung cấp bởi Xilong Scientic Co, Ltd, Trung Quốc. KCl (99,5 %), KH_2PO_4 (99,5 %), NaCl (99,5 %) và $Na_2HPO_4.12H_2O$ (99 %) được mua từ Guanghua Chemical Factory Co. Ltd, Trung Quốc và Merck KgaA để pha dung dịch đệm phosphat (PBS) 0,1 M (pH 7,0). Điện cực in lưới carbon (SPE) được cung cấp bởi Công ty TNHH Metrohm Việt Nam với điện cực làm việc (carbon, diện tích 0,502 cm^2), điện cực đối (carbon) và điện cực tham chiếu (Ag). Tất cả các phép đo điện hóa được thực hiện ở nhiệt độ phòng bằng máy điện hóa Palmsens4 (Palmsens, Hà Lan).

Tổng hợp thanh nano $NiCo_2O_4$

Đầu tiên, $Ni(NO_3)_2.6H_2O$ và $Co(NO_3)_2.6H_2O$ (trong đó tỷ lệ mol Ni^{2+}:Co^{2+} = 0,5) được hòa tan trong 250 mL nước cất bằng máy khuấy từ, sau đó thêm từ từ 50 mL urê (60 mmol). Tiếp đến, dung dịch hỗn hợp được chuyển vào bình phản ứng 500 mL trong hệ thống lò phản ứng vi sóng (Hệ phản ứng hóa học vi sóng đa chức năng UWave-2000, SINEO, Trung Quốc) tại nhiệt độ 160v°C trong 20 phút. Sau khi phản ứng hoàn tất, mẫu được ly tâm lọc, rửa bằng nước cất một vài lần để loại bỏ các sản phẩm phụ còn sót lại và sấy khô qua đêm ở 80 °C. Cuối cùng, các thanh nano NCO thu được bằng cách nung 120 phút với nhiệt độ 400 °C. Hiệu suất của quá trình tổng hợp vật liệu NCO đạt xấp xỉ 80,06 %.

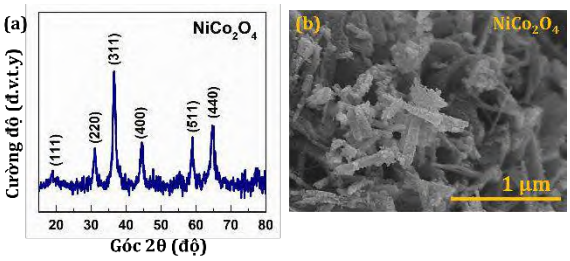
Chuẩn bị điện cực biến tính: Ban đầu, các điện cực SPE được rửa sạch bằng nước cất hai lần và sấy khô trước khi biến tính. Các điện cực đã biến tính được chế tạo bằng phương pháp nhỏ phủ. Phân tán NCO trong nước cất hai lần và siêu âm trong 1 giờ để thu được hỗn dịch đồng nhất (1 mg/mL). Sau đó, 6 µL hỗn dịch đồng nhất được nhỏ lên bề mặt điện cực làm việc của SPE và sấy ở 40 °C trong thời gian 2 giờ. Cuối cùng, điện cực SPE đã biến tính với vật liệu $NiCo_2O_4$ (NCO/SPE) được bảo quản cẩn thận trước khi sử dụng cho các thí nghiệm điện hóa tiếp theo.

Các phương pháp nghiên cứu: Cấu trúc tinh thể của các mẫu NCO được phân tích bằng phổ nhiễu xạ tia X (XRD) thu được từ Máy nhiễu xạ tia X Bruker D5005 (λ = 0,154056 nm). Hình thái của vật liệu NCO được kiểm tra bằng hệ thống kính hiển vi điện tử quét (SEM). Các thí nghiệm điện hóa được chia thành hai phần: (i) Nghiên cứu đặc tính điện hóa của điện cực trần SPE và NCO/SPE bằng phương pháp quét thế vòng tuần hoàn (CV) và phổ tổng trở điện hóa (EIS). (ii) Các phép đo điện hóa để phát hiện Sudan I trên điện cực NCO là phép đo CV và quét thế xung vi phân (DPV).

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

1. Đặc trưng cấu trúc và hình thái của vật liệu

Giản đồ XRD của vật liệu NCO đã tổng hợp được trình bày trên Hình 1a. Các đỉnh nhiễu xạ tại góc 2θ = 19,08°; 31,07°; 36,49°; 44,52°; 59,03° và 64,80° tương ứng với các mặt phẳng tinh thể (111); (220); (311); (400); (511) và (440) của cấu trúc tinh thể lập phương $NiCo_2O_4$ với nhóm đối xứng không gian *Fd3-m* phù hợp theo thẻ chuẩn JCPDS: 01-073-1702 [8]. Ngoài ra, không quan sát thấy các đỉnh nhiễu xạ khác, cho thấy vật liệu tổng hợp được là đơn pha. Kích thước tinh thể của mẫu NCO được tính toán dựa trên mặt tinh thể chính (311) thông qua phương trình Scherrer. Giá trị kích thước tinh thể thu được là 8,76 nm.



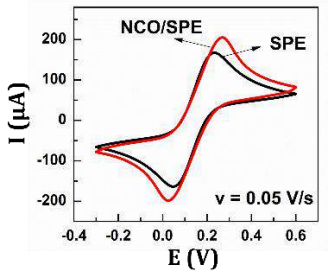
Hình 1: (a) Giản đồ XRD và (b) ảnh SEM của vật liệu $NiCo_2O_4$.

Hình thái của NCO được nghiên cứu bằng ảnh SEM. Ảnh chụp SEM trong Hình 1b của bột NCO cho thấy vật liệu với bề mặt có độ xốp cao nhờ sự kết tụ các hạt nano với kích thước từ 18-20 nm. Các hạt sắp xếp và được định hướng cùng nhau để tạo thành các thanh nano xốp, chiều rộng trung bình của thanh 90 nm và chiều dài 800 nm. Với tỷ lệ giữa chiều dài và đường kính của các thanh nano NCO lớn được cho là có tác động tích cực đến độ

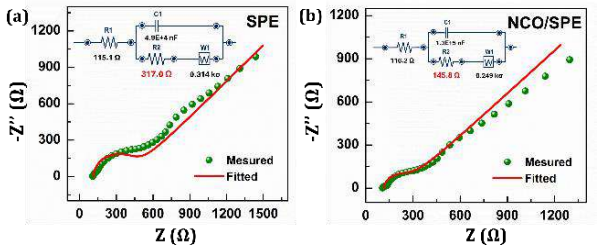
dẫn điện và hiệu suất điện hóa [9]. Mặt khác, hình thái độc đáo của các thanh nano xốp có thể cung cấp diện tích bề mặt lớn và số lượng lớn các vị trí hoạt động điện hóa cho phản ứng oxy hóa khử [8, 10].

2. Tính chất điện hóa của NCO/SPE

Để nghiên cứu tính chất điện hóa của điện cực NCO/SPE, các phép đo EIS và CV đã được thực hiện trong dung dịch KCl 0,1 M chứa 5 mM $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$. Các phép đo CV được tiến hành ở các tốc độ quét 0,05 V/s. Như có thể thấy trong Hình 2, các đường cong CV trên cả hai điện cực SPE và NCO/SPE đều thể hiện một cặp đỉnh oxy hóa-khử, tương ứng với quá trình oxy hóa-khử thuận nghịch của Fe^{2+}/Fe^{3+}. Kết quả chỉ ra rằng đáp ứng dòng điện đỉnh oxy hóa và đỉnh khử của NCO/SPE tại tốc độ quét 0,05 V/s lần lượt là 227,3 µA và 220,6 µA, cao hơn 20,7 % và 19,4 % so với điện cực chưa biến đổi (188,3 µA và 184,7 µA). Như vậy, việc biến tính bề mặt điện cực làm việc của SPE bằng thanh nano NCO đã mang lại đáp ứng điện hóa lớn hơn so với SPE.



Hình 2: Đường cong CV tại tốc độ quét 0,05 V/s được ghi lại trên điện cực SPE và NCO/SPE

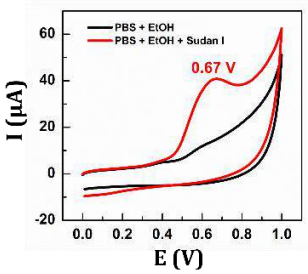


Hình 3: Đồ thị Nyquist thực nghiệm và hàm tính toán về phổ EIS trên điện cực (a) SPE và (b) NCO/SPE. Hình nhỏ thể hiện mạch Randles

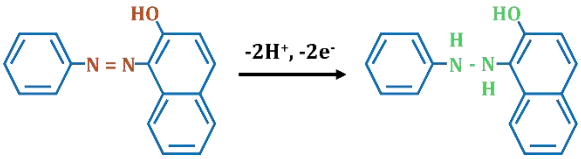
Bên cạnh đó, các biểu đồ EIS của SPE và NCO/SPE được thể hiện trong Hình 3. Từ đó, độ dẫn điện tử tại giao diện điện cực- chất điện phân được xác định thông qua giá trị điện trở chuyển điện tích (R_{ct}). Các biểu đồ Nyquist và mô hình mạch tương đương Randles của điện cực chưa biến tính SPE và điện cực biến tính NCO/SPE được hiển thị trong các Hình 3a-b. Hình bán nguyệt của biểu đồ Nyquist biểu thị giá trị R_{ct} [9]. Mặt khác, R_{ct} từ biểu đồ Nyquist được khớp với mô hình mạch tỷ lệ Randles, trong đó R_2 biểu thị giá trị R_{ct}. Kết quả là R_{ct} của SPE được xác định là 317 Ω, cao hơn 2,17 lần so với NCO/SPE (145,8 Ω). Điều này cho thấy thanh nano NCO có thể làm giảm điện trở truyền điện tích giữa giao diện điện cực - chất điện phân.

3. Đặc trưng điện hóa của Sudan I

Đặc trưng điện hóa của Sudan I tại bề mặt của NCO/SPE được nghiên cứu bằng phép đo CV trong dung dịch PBS 0,1 M ở giá trị pH = 7,0 khi có và không có 2500 µM Sudan I (Hình 4). Như có thể thấy, khi không có Sudan I, không quan sát thấy đỉnh dòng điện oxy hóa/khử. Tuy nhiên, đường cong CV cho thấy một đỉnh oxy hóa được xác định rõ với điện thế oxy hóa ở 0,67 V [6]. Không có đỉnh khử nào được quan sát thấy ở lần quét thế ngược từ 1,0 V đến 0 V, cho thấy quá trình oxy hóa điện hóa của Sudan I là phản ứng không thuận nghịch. Điều này hoàn toàn phù hợp với cơ chế được đề xuất trước đây để oxy hóa điện hóa không thuận nghịch của Sudan I [6] như được trình bày trong Hình 5. Từ kết quả CV cho thấy, NCO là một vật liệu tiềm năng ứng dụng trong cảm biến điện hóa để phát hiện Sudan I. Do đó, điện cực NCO/SPE được sử dụng để tiến hành thực hiện các phép đo điện hóa tiếp theo.



Hình 4: Đường cong CV được trên điện cực NCO/SPE trong dung dịch PBS 0,1 M (pH = 7,0) khi có và không có 2500 µM Sudan I (v = 0,05 V/s)

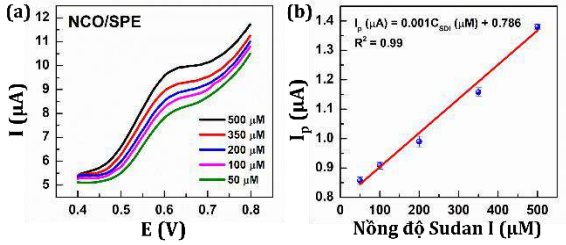


Hình 5: Cơ chế oxy hóa Sudan I trên NCO/SPE

4. Phát hiện điện hóa Sudan I

Để đánh giá hiệu suất điện hóa của thanh nano NCO đối với Sudan I, các phép đo DPV đã được thực hiện trong khoảng nồng độ Sudan I từ 50-500 µM. Tất cả các phép đo DPV tại các nồng độ Sudan I khác nhau trên điện cực NCO/SPE đều

được thực hiện trong dung dịch PBS 0,1 M (pH 7,0, thời gian tích lũy 60 giây). Đường cong DPV và đồ thị hiệu chuẩn giữa cường độ dòng điện cực đại so với các nồng độ Sudan I khác nhau trên điện cực NCO/SPE được thể hiện trong Hình 6. Rõ ràng là dòng điện cực đại của Sudan I tăng theo sự gia tăng của nồng độ. Dòng điện đỉnh oxy hóa tuyến tính với nồng độ Sudan I trong khoảng từ 50-500 µM đối với NCO/SPE. Phương trình hồi quy tuyến tính thu được trên NCO/SPE I_p (µA) = 0,001C_{SDI} (µM) + 0,786 (R^2 = 0,99). Giới hạn phát hiện (LOD) đối với NCO/SPE được tính toán từ đường cong hiệu chuẩn là 6 µM bằng cách sử dụng phương trình LOD = 3,3σ/S, trong đó S là độ dốc của đồ thị hiệu chuẩn và σ là độ lệch chuẩn cho 20 lần đo lặp lại của NCO/SPE trong mẫu trắng (blank). So sánh với một số các công bố phát hiện Sudan I [4],[6], kết quả là cảm biến được đề xuất dựa trên thanh $NiCo_2O_4$ cho thấy tiềm năng trong việc phát hiện chất màu thực phẩm Sudan I với giá trị R_{ct} nhỏ giúp tăng cường độ dẫn và khả năng chuyển điện tử qua giao diện điện cực - chất điện phân. Tuy nhiên, cảm biến được đề xuất cần được tiếp tục nghiên cứu và tối ưu các điều kiện đo để nâng cao đáp ứng điện hóa và giảm giá trị LOD.



Hình 5: (a) Đường cong DPV được ghi lại trên NCO/SPE trong dung dịch PBS 0,1 M (pH = 7,0) chứa các nồng độ Sudan I khác nhau; (b) các biểu đồ hiệu chuẩn tương ứng giữa dòng điện cực đại và nồng độ của Sudan I

KẾT LUẬN

Tóm lại, trong nghiên cứu này, thanh nano $NiCo_2O_4$ đã được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt có hỗ trợ vi sóng. Nghiên cứu XRD xác nhận đã tổng hợp thành công $NiCo_2O_4$ với độ tinh khiết và độ kết tinh cao. Nghiên cứu SEM cho thấy $NiCo_2O_4$ có cấu trúc xốp, dạng thanh được kết tụ bởi các hạt nano có kích thước từ 18-20 nm. Với lợi thế về cấu trúc độc đáo và tính chất điện hóa của $NiCo_2O_4$, việc ứng dụng thanh nano $NiCo_2O_4$ trong cảm biến điện hóa đã được nghiên cứu. Kết quả cho thấy $NiCo_2O_4$ có tiềm năng trong việc phát hiện Sudan I với phạm vi tuyến tính rộng. Trong khoảng nồng độ từ 50-500 µM,cảm biến được đề xuất có LOD = 6 µM. Nghiên cứu này cung cấp một phương pháp đơn giản để phát hiện chất màu thực phẩm Sudan I. Tuy nhiên, cần tiếp tục tiến hành nghiên cứu và tối ưu các điều kiện của các phép đo để nâng cao hiệu suất của cảm biến điện hóa.

Lời cảm ơn: Công trình này được thực hiện với sự hỗ trợ của đề tài mã số ĐTĐL.CN-26/23.

Tài liệu tham khảo

1. Y. Qiumin et al., Food Chemistry, 287, 375-381 (2019).
2. F. Tateo et al., Journal of agricultural and food chemistry, 52 (4), 655-658 (2004).
3. Y. Dongxu et al., Journal of Electroanalytical Chemistry, 640 (1), 17-22 (2010).
4. H.M. Moghaddam et al., Food Chemistry, 286 (2019).
5. S. Tajik et al., International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 102 (7), 1477-1490 (2022).
6. B.Y. Alhan et al., Microchemical Journal 209, 112863 (2025).
7. H. Wei et al., Applied Surface Science, 396, 804-811 (2017).
8. V. Sudha et al., Inorganic Chemistry Communications, 116, 107927 (2020).
8. O.C. Pore et al., Chemical Physics Letters, 824, 140551 (2023).
9. N.N. Huyen et al., RSC Advances, 15 (5), 3122-3138 (2025).
10. A. Ramesh et al., Inorganic Chemistry, 63 (21), 9941-9952 (2024).

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VÀ ĐÁNH GIÁ TÍNH CHẤT ĐIỆN HÓA CỦA VẬT LIỆU NANO TỔ HỢP $ZnCo_2O_4$/g-C_3N_4

Nguyễn Ngọc Huyền[1,*], Ngô Xuân Đinh[1], Lê Anh Tuấn[1], Nguyễn Thị Phương Thảo[2], Bùi Ngọc Huê[2], Vũ Thị Hồng Hà[2], Phạm Đức Thắng[3], Nguyễn Đăng Cơ[4], Vũ Ngọc Phan[2]

[1]Viện Nghiên cứu Nano, Trường Kỹ thuật Phenikaa, Đại học Phenikaa, Đường Nguyễn Trác, Dương Nội, Hà Nội;
[2]Khoa Công nghệ sinh học, Hóa học và Kỹ thuật Môi trường, Trường Kỹ thuật Phenikaa, Đại học Phenikaa, Đường Nguyễn Trác, Dương Nội, Hà Nội, Việt Nam;
[3]Khoa Vật lý, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội, Số 334 Nguyễn Trãi, Thanh Xuân, Hà Nội
[4]Khoa Vật lý kỹ thuật và Công nghệ nano, Trường Đại học Công nghệ, Đại học Quốc gia Hà Nội, Số 144 Xuân Thủy, Cầu Giấy, Hà Nội

[*]Email: huyen.nguyenngoc@phenikaa-uni.edu.vn

Tóm tắt:

Trong nghiên cứu này, vật liệu nano tổ hợp $ZnCo_2O_4$/g-C_3N_4 được tổng hợp bằng phương pháp trộn cơ học đơn giản. Cấu trúc và hình thái của vật liệu nano tổ hợp được nghiên cứu thông qua phổ nhiễu xạ tia X (XRD) và kính hiển vi điện tử quét (SEM). Các tính chất điện hóa $ZnCo_2O_4$/g-C_3N_4 của được nghiên cứu thông qua phương pháp phổ tổng trở điện hóa (EIS) và quét thế vòng tuần hoàn (CV) đối với đầu dò oxy hóa - khử chuẩn $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$. Kết quả thu được cho thấy đã tổng hợp thành công mẫu vật liệu nano tổ hợp $ZnCo_2O_4$/g-C_3N_4 với các hạt nano $ZnCo_2O_4$ kích thước đồng đều khoảng 20-25 nm được gắn trên bề mặt các tấm g-C_3N_4. Điện cực biến tính dựa trên cấu trúc $ZnCo_2O_4$/g-C_3N_4 có đáp ứng điện hóa vượt trội so với điện cực SPE trần do cấu trúc $ZnCo_2O_4$/g-C_3N_4 đã cải thiện độ dẫn điện và tăng diện tích hoạt động điện hóa của điện cực in lưới carbon (SPE) thương mại, cho thấy tiềm năng ứng dụng trong cảm biến điện hóa nhằm phát hiện các thuốc/hóa chất độc hại.

Từ khóa: $ZnCo_2O_4$, g-C_3N_4, thủy nhiệt, cảm biến điện hóa, spinel oxide.

GIỚI THIỆU

Vật liệu g-C_3N_4 (graphite carbon nitride) là một vật liệu 2D thuộc nhóm C_3N_4 có cấu trúc tương tự graphite, g-C_3N_4 có hệ liên hợp π có độ định vị cao do sự lai hóa sp^2 của các nguyên tử C và N tồn tại trong mặt phẳng 2D [1]. Vật liệu này có khả năng dẫn điện, độ bền cơ học cao và có năng lượng vùng cấm hẹp nên là chất làm nền lý tưởng để tạo ra các composite có khả năng ứng dụng trong lĩnh vực xúc tác và điện hóa. Tuy nhiên, do sự phân tách kém giữa mức phân tử không bị chiếm chỗ thấp nhất (LUMO) và mức phân tử bị chiếm chỗ cao nhất (HOMO) của g-C_3N_4, dẫn đến các cặp electron - lỗ trống trong vật liệu sẽ tái hợp nhanh chóng, do đó ảnh hưởng đến hoạt động điện hóa của g-C_3N_4 [2]. Đồng thời, độ dẫn điện thấp của g-C_3N_4 dẫn đến quá trình truyền ion/electron chậm, làm hạn chế việc ứng dụng của g-C_3N_4 trong các ứng dụng cảm biến điện hóa. Để khắc phục vấn đề này, các chiến lược phát triển vật liệu tổ hợp (nanocomposite) nhị phân và bậc ba đã được phát triển trong những năm gần đây [3]. Trong số đó, zinc cobalt oxide ($ZnCo_2O_4$) được coi là một vật liệu đầy hứa hẹn nhờ độ dẫn điện cao, độ ổn định cấu trúc tốt và hoạt tính điện hóa cao [4]. Ngoài ra, $ZnCo_2O_4$ có đặc tính đa hóa trị trong việc thúc đẩy phản ứng oxy hóa khử. Do đó, $ZnCo_2O_4$ đã được sử dụng trong cảm biến khí, tụ điện, xúc tác điện hóa và cảm biến điện hóa. Ngoài ra, sự kết hợp các nano oxide có thể ngăn chặn sự kết tụ các nano oxide và tăng khả năng chuyển electron trong hệ vật liệu tổ hợp mới.

Trong báo cáo này, chúng tôi nghiên cứu chế tạo vật liệu nano tổ hợp $ZnCo_2O_4$/g-C_3N_4. Cấu trúc, hình thái và đặc trưng điện hóa của vật liệu nano tổ hợp được nghiên cứu, phân tích và đánh giá chi tiết.

THỰC NGHIỆM

Vật liệu g-C_3N_4 được tổng hợp thông qua quá trình polyme hóa Urê (> 99 %) trong điều kiện yếm khí. Ban đầu, Urê được cho vào cốc sứ, đậy kín bằng màng nhôm và nung ở 550 °C trong 4 giờ. Sau phản ứng, sản phẩm thu được có màu vàng và được phân tán trong 100 mL nước. Tiếp đến, mẫu được siêu âm 1 giờ tại nhiệt độ phòng để tách các lớp nano. Cuối cùng, mẫu được sấy ở 80 °C trong 12 giờ nhằm thu được vật liệu g-C_3N_4 dạng tấm/phiến nano.

$ZnCo_2O_4$ được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt có hỗ trợ vi sóng [4] sử dụng các tiền chất $Zn(NO_3)_2.6H_2O$ (2 mmol), $Co(NO_3)_2.6H_2O$ (4

mmol) và urê (12 mmol). Các tiền chất được hòa tan trong 250 mL nước DI và chuyển và bình phản ứng 500 mL ở 160 °C trong 20 phút. Sau thời gian phản ứng, mẫu được ly tâm, lọc rửa và sấy khô ở 80 °C và sau đó ủ ở 400 °C trong 2 giờ.

Chế tạo vật liệu tổ hợp $ZnCo_2O_4$/g-C_3N_4

Lấy một lượng mẫu g-C_3N_4 và $ZnCo_2O_4$ xác định vào các cốc chứa 50 mL ethanol sao cho tỷ lệ khối lượng của g-C_3N_4 và $ZnCo_2O_4$ là 1:3 [5]. Tiếp đến, siêu âm đồng thời các mẫu trong thời gian 60 phút. Trộn hai dung dịch với nhau và tiếp tục siêu âm trong thời gian 120 phút. Sau đó, mẫu được ly tâm, lọc rửa, thu kết tủa và sấy ở nhiệt độ 80 °C trong 24 giờ. Cuối cùng mẫu vật liệu tổ hợp $ZnCo_2O_4$/g-C_3N_4 được nghiền mịn bằng cối mã não và bảo quản tại nhiệt độ phòng.

Chuẩn bị các điện cực biến tính

Quy trình biến tính điện cực với vật liệu tổ hợp $ZnCo_2O_4$/g-C_3N_4 được thực hiện qua 4 bước: (i) Các SPE thương mại được làm sạch bằng nước cất và ethanol, sau đó sấy ở 40 °C; (ii) Thêm 2 mg ZC_3N_4 vào 2 mL nước cất và siêu âm trong 60 phút để thu được dung dịch đồng nhất; (iii) Nhỏ 8 µL dung dịch đồng nhất thu được từ Bước 2 lên bề mặt điện cực làm việc của SPE; (iv) Sấy điện cực trong 3 giờ tại 40 °C.

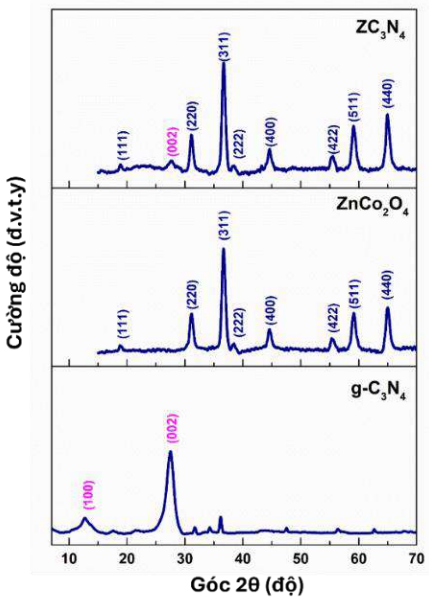
Các phép đo thực nghiệm

Cấu trúc của các vật liệu được phân tích bằng phương pháp nhiễu xạ tia X trên thiết bị Bruker D8-Advance, Đức (λ = 1,54065 Å) với góc 2θ từ 5°-70°. Hình thái bề mặt của các vật liệu được xác định bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM) thực hiện trên thiết bị SEM Hitachi S-4800 (Nhật Bản).

Tất cả các phép đo điện hóa được thực hiện ở nhiệt độ phòng bằng máy trạm đo điện hóa Palmsens4 (Hà Lan), sử dụng phần mềm PSTrace 5.9. Phép đo quét thế vòng tuần hoàn (CV-Cyclic Voltametry) và phép đo phổ tổng trở (EIS - Electrochemical Impedance Spectroscopy) được thực hiện trong dung dịch KCl 0,1 M chứa 5 mM $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$. Trong đó, các phép đo CV được thực hiện trong khoảng từ -0,3 V đến 0,6 V tại các tốc độ quét khác nhau (từ 0,01-0,05 V/s). Các phép đo EIS được đo tại điện thế xoay chiều 0,01 V, trong dải tần từ 0,01-100 KHz.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

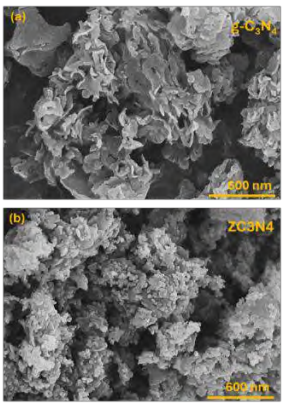
Cấu trúc tinh thể của vật liệu đơn g-C_3N_4, $ZnCo_2O_4$ và vật liệu tổ hợp ZC_3N_4 được trình bày trong Hình 1. Quan sát thấy các đỉnh nhiễu xạ của g-C_3N_4 và $ZnCo_2O_4$, cho thấy các vật liệu đơn và vật liệu tổ hợp đã được chế tạo thành công. Hai đỉnh nhiễu xạ ở góc 2θ = 12,72° và 27,42° đối với mẫu g-C_3N_4 được lập chỉ mục cho các mặt phẳng tinh thể (100) và (002) của cấu trúc g-C_3N_4 (JCPDS 87-1526), tương ứng với sự sắp xếp trong mặt phẳng của nhóm tri-striazine và sự xếp chồng giữa các lớp của vòng thơm [6]. Các đỉnh nhiễu xạ tín hiệu ở góc 2θ = 18,79°; 31,17°; 36,72°; 38,53°; 44,59°; 55,44°; 59,18° và 64,99° trên mẫu $ZnCo_2O_4$ được gán cho các mặt phẳng tinh thể (111), (220), (311), (222), (400), (422), (511) và (440) tương ứng, phù hợp với cấu trúc spinel (JCPDS 23-1390) [4]. Đối với các mẫu tổ hợp ZC_3N_4, giản đồ XRD xuất hiện các đỉnh đặc trưng tương ứng với cả hai thành phần pha g-C_3N_4 và $ZnCo_2O_4$. Vị trí đỉnh nhiễu xạ của hai pha không có sự thay đổi, cho thấy hai pha tinh thể trong các mẫu tổ hợp $ZnCo_2O_4$/g-C_3N_4 không ảnh hưởng lẫn nhau về cấu trúc tinh thể. Lý giải cho điều này là do hai thành phần chỉ được trộn cơ học với nhau thông qua rung siêu âm, không có tác động lẫn nhau về mặt cơ học và hóa học.



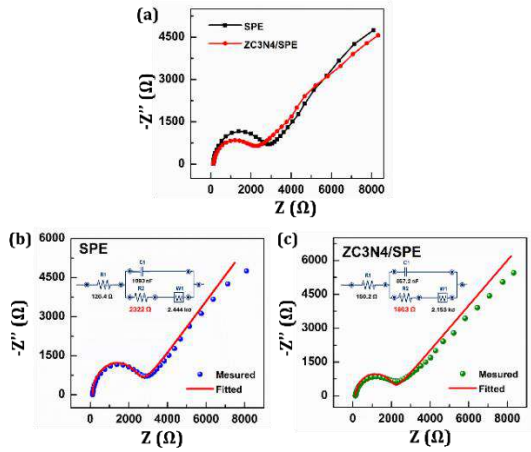
Hình 1: Giản đồ XRD của các vật liệu g-C_3N_4, $ZnCo_2O_4$ và $ZnCo_2O_4$/g-C_3N_4

Hình thái của vật liệu đơn g-C_3N_4 và vật liệu tổ hợp ZC_3N_4 được phân tích thông qua ảnh SEM (Hình 2a và b). Quan sát trên Hình 2a, g-C_3N_4 có dạng vảy/tấm với cấu trúc xốp. Ảnh SEM của mẫu vật liệu tổ hợp ZC_3N_4 (Hình 2b) cho thấy hình thái dị hợp tử bao gồm g-C_3N_4 và $ZnCo_2O_4$. Các hạt nano $ZnCo_2O_4$ có kích thước từ 20-25 nm phân bố khá đồng đều trên bề mặt các tấm g-C_3N_4. Kết quả này xác nhận thêm việc tổng hợp thành công vật liệu tổ hợp $ZnCo_2O_4$/g-C_3N_4. Ngoài ra, với hình thái này,

vật liệu tổ hợp $ZnCo_2O_4$/g-C_3N_4 hứa hẹn mang lại diện tích bề mặt lớn để cải thiện hiệu suất của các cảm biến điện hóa.

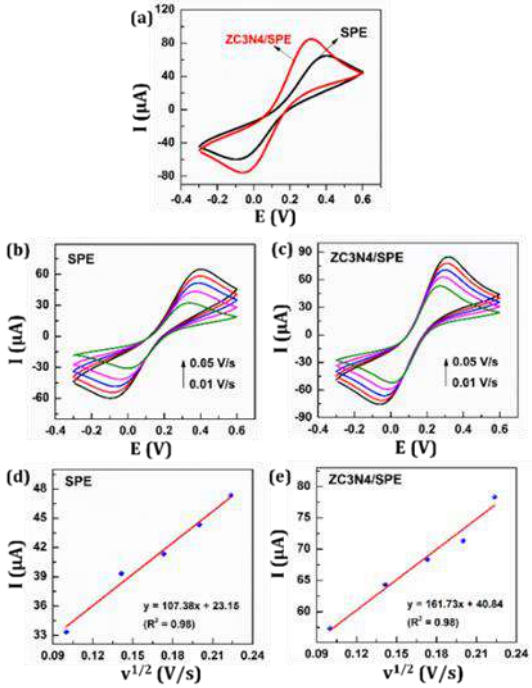


Hình 2: Ảnh SEM của vật liệu g-C_3N_4 và vật liệu tổ hợp $ZnCo_2O_4$/g-C_3N_4



Hình 3: (a) Phổ EIS, (b-c) Đồ thị Nyquist thực nghiệm và hàm tính toán về phổ EIS được ghi lại trên điện cực SPE và ZC_3N_4/SPE. Hình nhỏ: thể hiện mạch Randles được sử dụng để khớp dữ liệu

Để nghiên cứu các tính chất điện hóa của điện cực trần SPE và điện cực SPE được biến tính với vật liệu tổ hợp ZC_3N_4, các phương pháp EIS và CV đã được thực hiện trong dung dịch KCl 0,1 M chứa 5,0 mM $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$. Trước tiên, các phép đo EIS đã được thực hiện để tìm ra giá trị điện trở chuyển điện tích (R_{ct}), nhằm đánh giá độ dẫn điện tại giao diện điện cực-chất điện phân trên các điện cực. Hình 3a thể hiện các biểu đồ Nyquist thu được trên dải tần số từ 0,01 Hz đến 100 kHz. Trong biểu đồ Nyquist, giá trị R_{ct} được xác định trong dải tần số cao thông qua đường kính của hình bán nguyệt. Các quá trình kiểm soát động học và kiểm soát khuếch tán hỗn hợp được biểu diễn bằng một phần tuyến tính trong dải tần số thấp hơn [7]. Ở đây, mạch tương đương của Randle đã được sử dụng để khớp các biểu đồ Nyquist của điện cực SPE và ZC_3N_4/SPE. Trong đó, R_2 là R_{ct}, biểu thị điện trở chuyển electron qua giao diện điện cực - chất điện phân. Theo đó, giá trị R_{ct} có thể được ước tính là 2322 Ω đối với SPE trần và 1863 Ω đối với ZC_3N_4/SPE (Hình 3b-c). Rõ ràng có thể thấy rằng điện cực biến tính dựa trên $ZnCo_2O_4$/g-C_3N_4 có thể làm giảm điện trở truyền điện tích, dẫn đến độ dẫn điện cao hơn. Hơn nữa, giá trị R_{ct} của điện cực biến tính nhỏ hơn có thể là do sự hình thành dị thể Z-scheme giữa $ZnCo_2O_4$ và g-C_3N_4. Dị thể Z-scheme tạo ra một con đường hiệu quả cho sự di chuyển của các hạt tải điện (electron và lỗ trống), giúp giảm thiểu sự tái hợp. Điều này dẫn đến việc gia tăng số lượng hạt tải điện tự do có sẵn để tham gia vào các phản ứng điện hóa, từ đó cải thiện tính dẫn điện của vật liệu tổ hợp.



Hình 4: (a) Đường cong CV được ghi lại tại v = 0,05 V/s, (b-c) Đường cong CV tại các tốc độ quét khác nhau từ 0,01-0,05 V/s và (d-e) là các đồ thị hiệu chuẩn tương ứng

Ngoài ra, để hiểu rõ hơn vai trò của vật liệu tổ hợp ZC_3N_4 trong việc tăng cường đáp ứng điện hóa cũng như diện tích hoạt động điện hóa (EASA), các phép đo CV được thực hiện tại các tốc độ quét khác nhau từ -0,01 đến 0,05 V (Hình 4). Trong đó, Hình 4a trình bày các đường cong CV được ghi lại trên điện cực SPE và ZC_3N_4/SPE tại tốc độ quét v = 0,05 V/s. Đường cong CV thu được cho thấy một cặp đỉnh oxy hóa - khử tương ứng với quá trình oxy hóa khử thuận nghịch của Fe^{2+}/Fe^{3+} [8]. Đáng chú ý, kết quả cho thấy đáp ứng dòng điện đỉnh oxy hóa của điện cực ZC_3N_4/SPE là 78,5 µA, cao hơn 65,96 % so với điện cực SPE trần (47,3 µA). Hơn nữa, với các phép

đo CV tại các tốc độ quét khác nhau (Hình 4b-c), những thay đổi về cường độ dòng điện đỉnh và điện thế đỉnh oxy hóa - khử thuận nghịch đã được quan sát. Trong trường hợp này, có thể thấy giá trị dòng điện đỉnh oxy hóa (I_{pa}) và đỉnh khử (I_{pc}) tăng tuyến tính theo căn bậc hai của tốc độ quét ($v^{1/2}$) (Hình 4d-e): I_{pa} (µA) = 107,38$v^{1/2}$ (V/s) + 23,15 (R^2 = 0,98) đối với SPE và I_{pa} (µA) = 161,73$v^{1/2}$ (V/s) + 40,84 (R^2 = 0,98) đối với ZC_3N_4/SPE. Điều này cho thấy phản ứng oxy hóa - khử xảy ra trên bề mặt của điện cực SPE và ZC_3N_4/SPE là quá trình được kiểm soát bằng khuếch tán. Theo đó, giá trị EASA, phản ánh tổng diện tích hoạt động điện hóa của điện cực, được tính toán thông qua phương trình Randles-Sevcik [8]: $I_p = 2{,}69 \times 10^5 n^{3/2} D^{1/2} A C v^{1/2}$. Trong đó, A là đại diện cho giá trị EASA (cm^2), D là hệ số khuếch tán của $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ ($D = 6{,}5 \times 10^{-6}$ cm^2/s), C là nồng độ của dung dịch $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$, n là số electron tham gia vào phản ứng oxy hóa-khử, v là tốc độ quét (V/s) và I_p (µA) là dòng điện cực đại oxy hóa hoặc khử. Theo đó, giá trị EASA của ZC_3N_4/SPE được xác định là 0,047 cm^2, cao hơn khoảng 52 % so với giá trị của SPE tinh khiết (0,031 cm^2). Mặt khác, giá trị EASA càng cao thì tăng khả năng hấp phụ các chất phân tích, dẫn đến tăng các vị trí hoạt động điện hóa từ đó tăng cường tăng cường đáp ứng điện hóa. Tóm lại, với các kết quả đạt được của điện cực SPE được biến tính với vật liệu tổ hợp $ZnCo_2O_4$/g-C_3N_4 như đáp ứng điện hóa cao hơn, điện trở chuyển điện tích (R_{ct}) thấp hơn và giá trị EASA lớn hơn so với điện cực SPE trần, điều này ngụ ý rằng ZC_3N_4/SPE có tiềm năng ứng dụng trong cảm biến điện hóa.

KẾT LUẬN

Trong nghiên cứu này, vật liệu nano tổ hợp $ZnCo_2O_4$/g-C_3N_4 đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp trộn cơ học đơn giản dựa trên việc chế tạo thành công các vật liệu nano đơn $ZnCo_2O_4$ và g-C_3N_4 bằng phương pháp thủy nhiệt có hỗ trợ vi sóng và phương pháp nhiệt phân trong môi trường yếm khí tương ứng. Kết quả chỉ ra rằng các hạt nano $ZnCo_2O_4$ có kích thước đồng đều từ 20-25 nm được gắn trên bề mặt các tấm g-C_3N_4. Nghiên cứu tính chất điện hóa của điện cực SPE biến tính với vật liệu tổ hợp $ZnCo_2O_4$/g-C_3N_4 cho thấy đáp ứng điện hóa cao hơn 65,96 % so với điện cực trần SPE. Kết quả này được cho là do: (i) sự hình thành dị thể Z-scheme giữa $ZnCo_2O_4$ và g-C_3N_4 giúp cải thiện tính dẫn điện của vật liệu tổ hợp (R_{ct} của điện cực ZC_3N_4/SPE giảm 19,76 %); (ii) Hình thái 2D và cấu trúc xốp của vật liệu tổ hợp giúp tăng cường diện tích hoạt động điện hóa lên 52 % so với điện cực trần SPE. Với những đặc tính này, vật liệu nano tổ hợp $ZnCo_2O_4$/g-C_3N_4 có tiềm năng sử dụng trong cảm biến điện hóa định hướng ứng dụng phát hiện thuốc/hóa chất trong các mẫu thực phẩm.

Lời cảm ơn: Công trình này được thực hiện với sự hỗ trợ của đề tài mã số ĐTĐL.CN-26/23.

Tài liệu tham khảo

1. J. Wang et al., Coordination Chemistry Reviews, 453, 214338 (2022).
2. H. Li et al., Nanomaterials, 8 (8), 589 (2018).
3. J. Guo et al., Science China Chemistry, 65 (9), 1704-1709 (2022).
4. N.N. Huyen et al., Journal of Food Composition, 134, 106493 (2024).
5. T. Hai et al., Journal of Physics and Chemistry of Solids, 185, 111747 (2024).
6. H.A. Toupkanloo et al., Environmental Science and Pollution Research, 26 (30), 30941-30953 (2019).
7. T. Kokulnathan et al., Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 89, 26-38 (2018).
8. N.N. Huyen et al., The Journal of Physical Chemistry C, 127 (25), 12262-12275 (2023).

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO MÀNG LỌC MÁU SỬ DỤNG BỤI TRO BAY NHIỆT ĐIỆN ĐỊNH HƯỚNG TIỀN PHÂN TÍCH HOÁ SINH

Phạm Trà Giang[1,*], Hà Thị Phương Thảo[2], Nguyễn Thị Thu Hà[1], Hoàng Văn Huy[1], Nguyễn Hoàng Nam[1], Bùi Nguyên Quốc Trình[2], Lưu Mạnh Quỳnh[1]

[1]Khoa Vật lý, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội,
Số 334 Nguyễn Trãi, Thanh Xuân, Hà Nội
[2]Khoa Công nghệ Kỹ thuật tiên tiến, Trường Đại học Việt Nhật, Đại học Quốc gia Hà Nội,
Lưu Hữu Phước, Từ Liêm, Hà Nội

*Email: phamtragiang_t67@hus.edu.vn

Tóm tắt:

Bụi tro bay nhiệt điện được biết đến là chất thải sinh ra từ quá trình đốt cháy nhiên liệu tại các nhà máy nhiệt điện. Tuy được biết đến là chất thải, tuy nhiên bụi tro bay cho thấy tiềm năng ứng dụng và tái sử dụng vào nhiều lĩnh vực như nông nghiệp, công nghiệp hoặc xây dựng,… Nghiên cứu này đề xuất một hướng tái sử dụng mới của bụi tro bay nhiệt điện vào quá trình tiền xử lí phân tích hoá sinh. Bụi tro bay sẽ được chức năng hoá bề mặt bởi Polymethyl Methacrylate (PMMA) để có thể gắn lên bề mặt một màng Polypropylene (PP) nhằm cải thiện kích thước lỗ của màng PP, để có thể lọc và giữ lại các thành phần có kích thước lớn có trong máu. Báo cáo cũng tiến hành đánh giá kích thước lỗ của màng lọc sử dụng bụi tro bay bằng phương pháp lọc các hạt vi cầu SiO_2 có dải kích thước từ 80 nm đến 1200 nm. Phép đo hấp thụ tử ngoại - khả kiến được sử dụng để đánh giá độ hấp thụ của dung dịch trước và sau khi lọc. Bằng việc đánh giá phần trăm SiO_2 truyền qua, báo cáo xác định được kích thước lỗ của màng lọc đã chế tạo khoảng 800-900 nm. Báo cáo cũng tiến hành khảo sát khả năng lọc của màng đối với hai đối tượng: ion kim loại (Ca^{2+}) và các phân tử hữu cơ (Rodamin B - RhB). Kết quả cho thấy, màng lọc đã giữ lại phần lớn các phân tử hữu cơ trong khi các ion Ca^{2+} hoàn toàn được truyền qua.

Từ khóa: Bụi tro bay (Fly-Ash), màng lọc máu, kích thước lỗ màng.

GIỚI THIỆU

Tro bay là sản phẩm phụ dạng hạt mịn sinh ra trong quá trình đốt than tại các nhà máy nhiệt điện, chủ yếu gồm các hạt oxit vô cơ như SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3 và CaO [1]. Dựa vào thành phần, tro bay được chia thành hai loại: loại F (giàu SiO_2, Al_2O_3, nghèo CaO) và loại C (giàu CaO) [2], [3]. Nếu không được xử lý, tro bay có thể phát tán ra môi trường, gây ô nhiễm không khí, đất, nước và ảnh hưởng nghiêm trọng đến sức khỏe con người cũng như hệ sinh thái [1]. Tuy nhiên, nhờ đặc tính hóa lý đặc biệt, tro bay có nhiều tiềm năng tái sử dụng: làm phụ gia giúp tăng độ bền xi măng và bê tông [4], cải tạo đất nông nghiệp nhờ khả năng cân bằng pH và bổ sung khoáng vi lượng [5], [6], sản xuất vật liệu thủy tinh - gốm có độ bền cao [7], [8], cũng như ứng dụng làm vật liệu hấp phụ trong xử lý nước thải chứa kim loại nặng (Hg^{+}) và khí thải độc hại (SO_2, NO_x) [9], [10]. Qua đó, bụi tro bay ngày càng được xem là nguồn nguyên liệu tái sử dụng có giá trị.

Từ ứng dụng ban đầu làm phụ gia xi măng nhờ tính kết dính, các nghiên cứu về cấu trúc xốp và thành phần vi lượng đã mở rộng ứng dụng sang nông nghiệp, công nghiệp silicat và xử lý môi trường. Đặc biệt, việc chức năng hóa bề mặt giúp tro bay trở thành vật liệu hấp phụ hiệu quả cho xử lý nước thải và khí độc, góp phần nâng cao giá trị kinh tế và ứng dụng thực tiễn. Nghiên cứu này đề xuất hướng tiếp cận mới, tận dụng tro bay chế tạo màng lọc máu - một sản phẩm có công nghệ cao, mở rộng giá trị ứng dụng trong y tế, đồng thời giảm thiểu ô nhiễm môi trường.

Máu gồm các thành phần như hồng cầu, bạch cầu, tiểu cầu và huyết tương, mỗi thành phần có kích thước và chức năng riêng, phản ánh tình trạng sinh lý - bệnh lý. Việc đo các chỉ số hóa sinh của máu đóng vai trò rất quan trọng trong xác định sức khỏe của máu, cũng như theo dõi sức khỏe. Màng lọc máu ra đời từ năm 1926 và đã phát triển từ lỗ lọc hàng trăm micromet đến mức nano nhờ các công nghệ hiện đại, cho phép tách chính xác tế bào và phân tử trong huyết tương. Việc tách các thành phần máu có kích thước lớn như tụ máu đông (2-4 µm), các khối lipid các kích cỡ khác nhau (từ 150 nm đến 800 nm), giúp làm sạch máu, giảm thiểu lắng cặn máy, và quan trọng hơn là giảm các hiệu ứng hóa, sinh phụ gây nhiễu làm giảm độ chính xác của các phép đo hóa sinh của máu [11], [12].

Các hạt tro bay hình cầu (1-100 µm) khi xếp chặt sẽ tạo các lỗ lọc với kích thước khoảng nano và submicron, thích hợp cho việc tách lọc tế bào máu và phân tử sinh học lớn.

Nghiên cứu này phát triển màng lọc máu bằng cách cố định hạt tro bay lên giá thể polypropylene dạng sợi để tạo hệ lọc có kích thước lỗ submicron, nhằm loại bỏ các tụ cầu máu hay các khối lipid kích thước lớn, phục vụ cho quá trình làm sạch máu trước khi xét nghiệm các chỉ tiêu hóa sinh. Nghiên cứu tập trung vào việc phân loại hạt tro bay, chế tạo màng và đánh giá hiệu suất lọc thông qua khả năng giữ lại tế bào máu và cho phép các phân tử sinh học nhỏ truyền qua.

THỰC NGHIỆM

Quá trình chế tạo và đánh giá tính chất màng lọc máu từ bụi tro bay gồm 04 bước chính. Trước tiên, bụi tro bay được thu thập từ nhà máy nhiệt điện, xử lý loại bỏ tạp chất bằng cách ủ nhiệt ở nhiệt độ 500 ^{o}C trong lò ủ cao tần, thời gian 8 h. Ở bước 2, hệ phân loại kích thước được sử dụng để thu các hạt bụi có kích thước 1-5 µm để phục vụ cho quá trình tạo màng (không mô tả chi tiết trong báo cáo này). Ở bước 3, các hạt bụi tro bay được cố định trên giá thể polypropylene nhằm tạo ra màng lọc có kích thước lỗ submicron. Cuối cùng, một số tính chất như kích thước lỗ, khả năng cho các ion kim loại và chất hữu cơ kích thước nhỏ đi qua được khảo sát và đánh giá.

Chế tạo màng lọc máu từ bụi tro bay (Bước 3)

Trước tiên, màng polymer được chuẩn bị từ màng polypropylene lấy từ lõi lọc nước, cắt thành dạng đĩa đường kính 4,5 cm và ép chặt bằng máy ép thủy lực (MP0). 0,2 g tro bay được phân tán trong 40 mL toluene trước khi bổ sung 1,1 g nhựa acrylic và khuấy liên tục 2 giờ đến khi tan hoàn toàn, nhận được dung dịch keo chứa bụi tro. Quá trình chế tạo màng lọc máu bụi tro bay (màng MP1) gồm ba bước: (1) Đặt màng MP0 vào hệ hút chân không và đổ dung dịch keo chứa bụi tro lên bề mặt; (2) Giữ 15 phút để dung dịch lan đều; (3) Loại bỏ phần dung dịch thừa bằng hút chân không. Các mẫu màng MP0 và màng MP1 sau đó được khảo sát đặc trưng bề mặt, kích thước lỗ lọc và hiệu suất lọc.

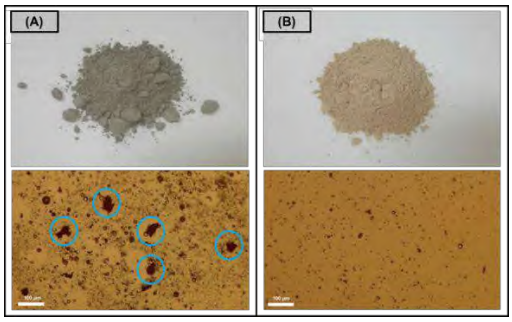
Đánh giá khả năng giữ lại các hạt kích thước lớn (kích thước lỗ của màng lọc)

Các hạt nano SiO_2 với các kích thước khác nhau được chế tạo bằng phương pháp thủy phân TEOS (tetraethyl orthosilicate) trong môi trường chứa alcol và nước với chất hoạt động bề mặt là trisodium citrate (TSC). Kích thước của các hạt SiO_2 được thay đổi bằng cách thay đổi tỉ lệ giữa các alcohol (methanol, ethanol và isopropanol) có trong dung dịch. Các hạt SiO_2 sau khi chế tạo được rửa sạch, đánh giá phân bố kích thước hạt và sử dụng để làm đối tượng khảo sát kích thước lỗ của màng lọc.

Quy trình khảo sát kích thước lỗ lọc được thực hiện như sau: Màng lọc (MP0 và MP1) được cắt thành mảnh tròn đường kính 0,5 cm, lắp vào hệ lọc gắn với bộ hút chân không. Tiếp theo, 1 mL dung dịch chứa các hạt SiO_2 được nhỏ giọt từ từ lên bề mặt màng, bật hút chân không cho đến khi dung dịch chảy qua hoàn toàn. Độ hấp thụ của dung dịch chứa hạt SiO_2 trước (ABS0) và sau (ABS1) sau khi lọc được xác định trên hệ hấp thụ tử ngoại khả kiến (Szimadzu 2450). Theo Lambert-Beer, nồng độ hạt tỉ lệ thuận với độ hấp thụ. Phần trăm số hạt SiO_2 truyền qua được đánh giá thông qua tỉ số ABS0/ABS1.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Kết quả xử lý nhiệt bụi tro bay

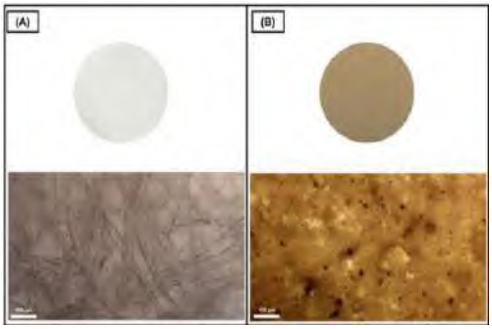


Hình 1: Hình ảnh thực tế và kết quả thu được từ kính hiển vi của mẫu bụi tro bay. (A) Trước xử lý nhiệt; (B) Sau xử lý nhiệt

Hình ảnh thực tế và hiển vi quang học cho thấy rõ sự khác biệt về thành phần và hình thái của bụi tro bay trước và sau xử lý nhiệt. Trước xử lý nhiệt, mẫu có màu xám đậm, có sự hiện diện của cacbon dư thừa và các tạp chất. Ảnh kính hiển vi cho thấy nhiều đám hạt tối màu kích thước lớn, hình dạng không đồng đều và kết tụ thành cụm, cho thấy mức độ tạp chất cao. Sau quá trình ủ nhiệt, mẫu chuyển sang màu vàng nhạt, chứng tỏ có sự thay đổi trong thành phần trong bụi tro bay. Dưới kính hiển vi, các cụm hạt đen gần như biến mất và các hạt phân bố đều hơn, đồng thời có kích thước và hình dạng đồng nhất hơn.

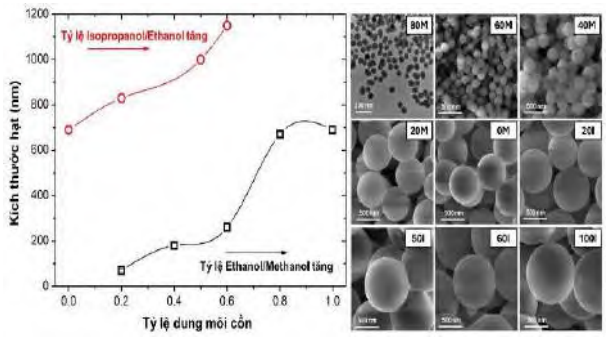
Kết quả chế tạo màng lọc máu từ bụi tro bay

Ở Hình 2 (A), màng MP0 thể hiện rõ cấu trúc dạng sợi polyme đan xen lẫn nhau, cấu trúc này giúp tăng diện tích bề mặt tiếp xúc, thuận lợi cho việc phủ lớp tiếp theo. Ở Hình 2 (B), màng MP1 cho thấy sự thay đổi rõ rệt của hình thái bề mặt, các hạt bụi tro bay xuất hiện có màu sắc khác biệt hẳn so với nền polyme cho thấy sự hiện diện rõ ràng và sự gắn kết tốt của các hạt bụi.



Hình 2: Hình ảnh thực tế và kính hiển vi quang học của bề mặt màng lọc máu chết tạo từ bụi tro bay, (A) Màng MP0 và (B) Màng MP1

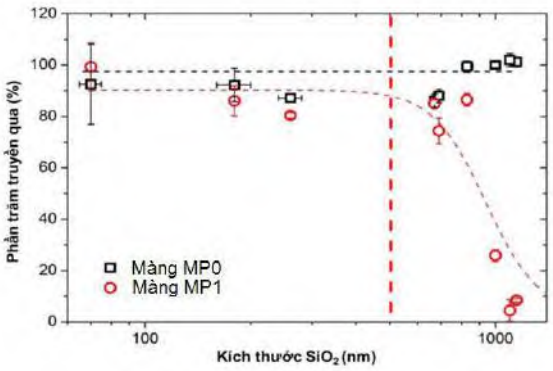
Khả năng giữ lại các hạt có kích thước lớn



Hình 3: Ảnh SEM và kích thước hạt SiO_2 trong các mẫu chế tạo từ thủy phân TEOS với các tỉ lệ alcol khác nhau

Kết quả phân tích SEM cho thấy các vi cầu SiO_2 có hình thái đồng đều, không xảy ra hiện tượng ngưng tụ hay kết đám. Sử dụng phần mềm ImageJ để xử lý ảnh SEM, nghiên cứu đã xác định kích thước hạt và xây dựng đồ thị phụ thuộc kích thước vào tỉ lệ hỗn hợp dung môi alcohol. Kết quả cho thấy, khi tăng dần tỉ lệ Ethanol trong hỗn hợp Ethanol:Methanol (E:M), kích thước hạt tăng từ 75 nm (khi E:M = 1:4) đến 600 nm (E:M = 5:0). Khi thay Methanol bằng Isopropanol và khảo sát các tỉ lệ Isopropanol:Ethanol (I:E), kích thước hạt tiếp tục tăng, đạt giá trị lớn nhất là 1200 nm (Hình 3).

Các hạt SiO_2 có các kích thước lần lượt 75 nm, 200 nm, 250 nm, 650 nm, 700 nm, 850 nm, 1050 nm, 1200 nm, được sử dụng làm mẫu để đánh giá kích thước lỗ của các màng lọc. Kết quả thu được biểu diễn trên Hình 4.



Hình 4: Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của phần trăm số hạt SiO_2 phụ thuộc vào kích thước truyền qua màng MP0 (□) và màng MP1 (○)

Đồ thị trên Hình 4 cho thấy, đối với màng MP0, tỉ lệ truyền qua của các hạt SiO_2 ở tất cả các kích thước từ 75 nm đến 1200 nm đều là 100 %, điều này chứng tỏ màng MP0 có kích thước lỗ lớn hơn 1200 nm. Đối với màng MP1, đồ thị giảm dần cho thấy rõ khả năng phân loại kích thước hạt của màng. Đặc biệt, các hạt có kích thước từ 700 nm trở lên đã bị giữ lại trên màng.

Trong các ứng dụng truyền thống, tro bay thường được tiêu thụ với khối lượng rất lớn, mỗi năm một nhà máy nhiệt điện than có thể thải ra hàng trăm nghìn đến hàng triệu tấn tro bay, phần lớn lượng tro này được sử dụng trong các ngành xây dựng, xi măng, bê tông hoặc làm vật liệu san lấp [13]. Mỗi công trình có thể cần đến hàng chục, thậm chí hàng trăm tấn tro bay để đạt hiệu quả kinh tế. Tuy nhiên, trong nghiên cứu này chỉ sử dụng ở quy mô gam - một lượng tro bay rất nhỏ so với hàng triệu tấn vốn được xem là phế thải. Nhờ việc xử lý, phân loại và cố định hạt tro bay trên nền polymer, lượng vật liệu nhỏ bé ấy lại mang đến giá trị ứng dụng cao trong y sinh học, cụ thể là chế tạo màng lọc máu phục vụ phân tích hóa sinh. Quá trình phôi ion kim loại nặng trên các mẫu bụi tro bay thu thập từ các nhà máy nhiệt điện đã được nhóm nghiên cứu Lê Văn Thiện nghiên cứu trước đó. Theo đó, nồng độ phôi ra của ion kim loại trong tro bay là rất ít, không ảnh hưởng đến các đối tượng sinh học [6]. So sánh này cho thấy, thay vì chỉ coi tro bay là nguyên liệu khối lượng lớn cho các ngành công nghiệp nặng, ngay cả một phần rất nhỏ cũng có thể trở thành nguồn vật

liệu chiến lược, mở ra hướng tái sử dụng chất thải công nghiệp theo cách khoa học, có giá trị gia tăng và mang ý nghĩa thực tiễn cao; không chỉ làm tăng thêm giá trị kinh tế của bụi tro bay mà còn góp phần trong xây dựng mô hình sử dụng xanh nguồn nguyên liệu hóa thạch.

KẾT LUẬN

Bụi tro bay sau phân loại có kích thước đồng đều và ổn định, trong khoảng 1-5 µm. Trên cơ sở đó, màng lọc máu phục vụ cho phân tích hóa sinh đã được chế tạo với kích thước lỗ rỗng được kiểm soát trong khoảng 700-750 nm.

Tài liệu tham khảo

1. S.E. Kelechi et al., Cogent Eng, 9, 1 (2022).
2. Z.F. Akbulut et al., Multidisciplinary Digital Publishing Institute (MDPI), 16, 12 (2024).
3. R. Permatasari et al., Jurnal Penelitian Pendidikan IPA, 9, 9, 569-579 (2023).
4. M. Kaya et al., Gradjevinar, 72, 4 (2020).
5. J.W.C. Wong et al., Biol Fertil Soils, 23, 4 (1996).
6. L.V. Thien et al., Sains Malays, 48, 4 (2019).
7. S. Wang et al., J Mater Sci Technol, 30, 12 (2014).
8. B. Angjusheva et al., Quality of Life (Banja Luka) - APEIRON, 21, 3 (2021).
9. P.K. Sahoo et al., Appl Water Sci, 3, 3 (2013).
10. B.K. Ishwari et al., Applied Ecology and Environmental Sciences, 10, 1 (2022).
11. C. Ronco et al., Blood Purif, 19, 4, 347-502 (2001).
12. Y. Dong et al., J Memb Sci, 285, 1-2 (2006).
13. K.V. Dang et al., Journal of Mining and Earth Sciences, 63, 3a (2022).

ẢNH HƯỞNG CỦA ĐẾ NỀN ĐẾN CẤU TRÚC VÀ HÌNH THÁI CỦA VẬT LIỆU NANO ZnO CHẾ TẠO BẰNG PHƯƠNG PHÁP SOL-GEL

Nguyễn Thị Trà My[1], Lê Hoàng Phúc[1], Vũ Thị Thương Thảo[1], Nguyễn Văn Sỹ[1], Nguyễn Hoàng Hưng[1], Mạnh Danh Tiến[1], Lê Việt Cường[1], Lưu Mạnh Quỳnh[2], Phạm Đức Thắng[2], Nguyễn Huy Tiệp[1,*]

[1]Khoa Vật lý kỹ thuật và Công nghệ nano, Trường Đại học Công nghệ, Đại học Quốc gia Hà Nội, Số 144 Xuân Thủy, Cầu Giấy, Hà Nội
[2]Khoa Vật lý, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội, Số 334 Nguyễn Trãi, Thanh Xuân, Hà Nội

*Email: tiepnh@vnu.edu.vn

Tóm tắt:

Nghiên cứu này trình bày quá trình chế tạo vật liệu nano ZnO trên bốn loại đế nền khác nhau, gồm Si(100), Si(111), FTO và thủy tinh, bằng phương pháp Sol-gel. Các mẫu được khảo sát đặc trưng cấu trúc bằng nhiễu xạ tia X (XRD), phân tích hệ số kết cấu (TC) và đồ thị biến dạng - kích thước (SSP), đồng thời quan sát hình thái bề mặt bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM). Kết quả cho thấy ZnO thu được đều có cấu trúc lục giác wurtzite ($P6_3mc$), trong đó mẫu trên đế nền Si(100) thể hiện ưu tiên định hướng (002) rõ rệt, hình thái thanh nano lục giác đồng đều, kích thước tinh thể ổn định, được xem là những đặc điểm quan trọng tạo tiền đề cho sự cải thiện hoạt tính quang xúc tác của vật liệu. Những phát hiện này khẳng định vai trò quan trọng của đế nền trong việc kiểm soát định hướng tinh thể và tối ưu hóa tính chất của vật liệu ZnO.

Từ khóa: ZnO, thanh nano, đế nền, Sol-gel, Si(100).

GIỚI THIỆU

Ngày nay, với sự gia tăng nhanh chóng về nhu cầu sử dụng các hóa chất trong ngành công nghiệp dệt vải, in ấn, dược phẩm đã dẫn đến tình trạng ô nhiễm môi trường, đặc biệt là môi trường nước. Thống kê cho thấy, trong tổng sản lượng khoảng 700 nghìn tấn thuốc nhuộm được sản xuất hàng năm, có từ 5-10 % lượng thuốc nhuộm bị thải trực tiếp vào nguồn nước, trở thành chất gây ô nhiễm [1] . Để giải quyết vấn đề này, nhiều nghiên cứu đã tập trung vào việc ứng dụng chất xúc tác quang học nhằm chuyển hóa thuốc nhuộm hữu cơ thành các chất ít gây hại hơn. Nổi bật trong số đó là vật liệu ZnO.

ZnO là vật liệu bán dẫn loại n thuộc nhóm II-VI. Ở điều kiện thường, ZnO tồn tại trong cấu trúc lục giác (wurtzite) với nhóm không gian $P6_3mc$ [2]. Vật liệu này nổi bật nhờ nhiều tính chất ưu việt như độ bền nhiệt cao, khả năng dẫn điện, hoạt tính quang xúc tác và tính kháng khuẩn [3, 4]. Đáng chú ý, khi được chế tạo dưới dạng cấu trúc nano, đặc biệt là cấu trúc một chiều (1D) như thanh nano, ZnO thể hiện những đặc trưng mới mẻ và mang lại tiềm năng ứng dụng rộng rãi trong các lĩnh vực điện tử và quang điện tử như transistor hiệu ứng trường, điốt quang, cảm biến cũng như trong xử lý môi trường bằng quang xúc tác [5]. Để đạt được các tính chất tối ưu, chất lượng và hình thái của thanh nano ZnO cần được kiểm soát chặt chẽ, trong đó lớp mầm đóng vai trò đặc biệt quan trọng trong việc định hướng sự phát triển tinh thể [6]. Các thông số công nghệ, chẳng hạn như định hướng tinh thể của lớp mầm và loại đế, được xem là những yếu tố then chốt ảnh hưởng trực tiếp đến hình thái và các tính chất vật lý của thanh nano [7] .

Về phương pháp chế tạo, nhiều kỹ thuật vật lý đã được áp dụng, bao gồm phún xạ laser xung, lắng đọng pha hơi - lỏng - rắn (VLS) và phún xạ [8]. Tuy nhiên, trong những năm gần đây, các phương pháp hóa ướt lại thu hút nhiều sự quan tâm nhờ ưu điểm về quy trình đơn giản, chi phí thấp và khả năng mở rộng quy mô. Trong số đó, phương pháp Sol-gel được đánh giá là linh hoạt và phổ biến để tổng hợp vật liệu nano oxit kim loại. Kỹ thuật này cho phép điều chỉnh nhiều thông số như pH, nhiệt độ, chất xúc tác hay nồng độ tiền chất, từ đó kiểm soát kích thước hạt, hình thái và tính chất vật liệu [9]. Ngoài ra, Sol-gel còn có khả năng tạo ra vật liệu composite thông qua kết hợp nhiều tiền chất khác nhau, đồng thời thân thiện với môi trường và có quy trình thực hiện tương đối đơn giản.

Trong nghiên cứu này, chúng tôi tiến hành tổng hợp vật liệu nano ZnO trên bốn loại đế khác nhau, bao

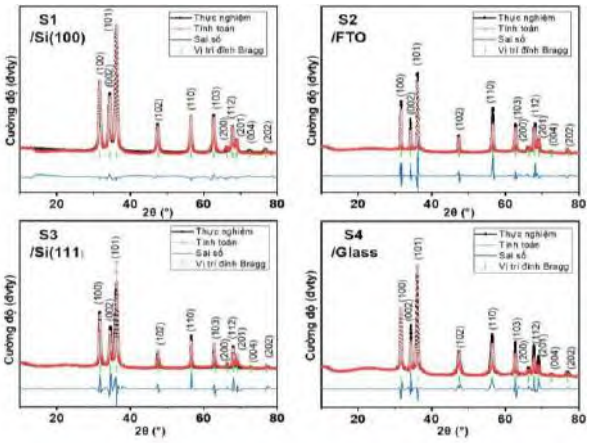
gồm Si (100), Si (111), FTO và thủy tinh, bằng phương pháp Sol-gel. Sau khi chế tạo, các mẫu được khảo sát đặc trưng cấu trúc tinh thể và hình thái bề mặt bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM) nhằm đánh giá ảnh hưởng của loại đế đến chất lượng vật liệu. Nghiên cứu hướng tới việc xác định loại đế thích hợp nhất để thu được vật liệu nano ZnO có đặc tính vật lý và hóa học ổn định, đáp ứng yêu cầu cho các ứng dụng tiềm năng.

THỰC NGHIỆM

Các hóa chất Zinc nitrate hexahydrate $Zn(NO_3)_2.6H_2O$, hexamethylene-tetramine $C_6H_{12}N_4$ (HMTA), ethanol (C_2H_5OH), acid hydrochloric (HCl) đều được mua ở Sigma Aldrich với độ tinh khiết 98 % và được sử dụng trực tiếp mà không cần tinh chế thêm. Vật liệu ZnO được chế tạo trên bốn loại đế khác nhau gồm Si(100), Si(111), FTO và thủy tinh bằng phương pháp Sol-gel. Trước tiên, các đế được xử lý làm sạch tuần tự bằng dung dịch aceton, ethanol và nước cất nhằm loại bỏ tạp chất bề mặt và đảm bảo độ sạch cần thiết cho quá trình chế tạo. Dung dịch tiền chất được chuẩn bị với nồng độ 0,02 M, bao gồm $Zn(NO_3)_2.6H_2O$ và HMTA theo tỷ lệ mol 1:1 trong dung môi nước khử ion (DI water), sau đó được khuấy đều ở nhiệt độ phòng trong 1 giờ. Tiếp theo, các đế, đóng vai trò lớp mầm tinh thể, được nhúng vào dung dịch và tiến hành lắng đọng ở 95 °C trong 2 giờ. Sau quá trình này, hỗn hợp được ly tâm để loại bỏ dung môi, rồi các mẫu được sấy khô trên đế ở 70 °C trong 2 ngày. Cuối cùng, các mẫu được nung ở 300 °C trong 1 giờ nhằm ổn định cấu trúc tinh thể. Sau khi xử lý nhiệt, vật liệu ZnO được bảo quản trong điều kiện khô ráo, tránh ẩm trước khi tiến hành phân tích đặc trưng. Giản đồ nhiễu xạ tia X được đo trên thiết bị Bruker D8 Advance với nguồn bức xạ Cu-Kα (λ = 1,5406 Å). Hình thái bề mặt của vật liệu được quan sát bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM) JSM - IT800 của hãng JEOL, Nhật Bản.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Các mẫu ZnO được chế tạo trên các đế Si(100), FTO, Si(111) và thủy tinh lần lượt được ký hiệu là S1, S2, S3 và S4. Giản đồ nhiễu xạ tia X của bốn mẫu này được trình bày trong Hình 1a-d, với dữ liệu được tinh chỉnh bằng phương pháp Rietveld. Cụ thể, đường màu đen biểu diễn dữ liệu thực nghiệm, đường màu đỏ thể hiện kết quả tính toán từ mô hình Rietveld, đường màu xanh nước biển biểu diễn sai khác giữa thực nghiệm và tính toán, trong khi các vạch màu xanh lục đánh dấu vị trí các đỉnh nhiễu xạ Bragg. Kết quả cho thấy các đỉnh nhiễu xạ xuất hiện tại các vị trí góc 2θ = 32,1°, 34,4°, 36,2°, 47,8°, 57,2°, 63,0°, 67,1°, 68,5°, 69,7°, 72,7° và 77,7°, tương ứng với các mặt tinh thể (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201), (004) và (202) của cấu trúc lục phương wurtzite. Những kết quả này phù hợp với dữ liệu chuẩn JCPDS (No. 36-1451). Điều này khẳng định rằng vật liệu ZnO tổng hợp được có cấu trúc tinh thể lục giác, thuộc nhóm không gian $P6_3mc$, với các thông số mạng đặc trưng α = β = 90° và γ = 120°. Giản đồ nhiễu xạ cho thấy sự vắng mặt của các đỉnh pha lạ, trong khi các đỉnh nhiễu xạ quan sát được đều hiển thị sắc nét và rõ ràng. Kết quả này nhất quán với các báo cáo trước đây về ZnO tinh khiết, cho thấy quy trình tổng hợp là chính xác và đáng tin cậy [2].



Hình 1: Giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu ZnO trên bốn loại đế khác nhau, được tinh chỉnh bằng phương pháp Rietveld

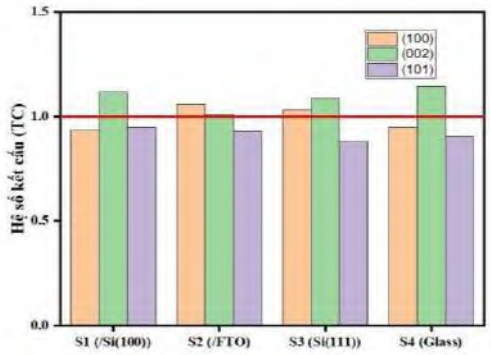
Từ giản đồ nhiễu xạ tia X, các hằng số mạng của ZnO trên bốn loại đế khác nhau đã được xác định. Bảng 1 trình bày các thông số mạng a, c, tỷ số c/a và thể tích ô mạng (V) của các mẫu ZnO được chế tạo trên bốn loại đế khác nhau. Kết quả cho thấy các giá trị hằng số mạng của các mẫu hầu như không có sự sai khác đáng kể, với a dao động trong khoảng 3,2519-3,2576 Å và c nằm trong khoảng 5,2025-5,2209 Å. Tỷ số c/a của tất cả các mẫu đều xấp xỉ 1,60, rất gần với giá trị lý thuyết của cấu trúc lục phương wurtzite (~1,602) [3], chứng tỏ độ tinh khiết và tính ổn định cao của tinh thể ZnO. Thể tích ô mạng dao động trong khoảng 47,6461-47,9765 $Å^3$, cho thấy sự thay đổi nhỏ giữa các mẫu. Sự khác biệt này có thể xuất phát từ ảnh hưởng của loại đế đến quá trình hình thành và giãn nở mạng tinh thể. Cụ thể, mẫu S1 (ZnO trên Si(100)) có giá trị a và c lớn nhất, dẫn đến thể tích ô mạng cao nhất (47,9337 $Å^3$), trong khi mẫu S3 (ZnO trên Si(111))

có giá trị nhỏ nhất ở cả a, c và thể tích ô mạng (47,6461 $Å^3$). Kết quả này cho thấy định hướng và đặc tính của đế nền có thể tác động đến mức độ giãn mạng và ứng suất nội tại trong tinh thể ZnO. Nhìn chung, các số liệu trong Bảng 1 khẳng định rằng ZnO được tổng hợp trên các loại đế khác nhau vẫn duy trì cấu trúc wurtzite ổn định, với những sai khác nhỏ có thể liên quan đến sự tương tác giữa lớp ZnO và đế nền.

Bảng 1: Thông số mạng của các mẫu ZnO trên bốn loại đế khác nhau

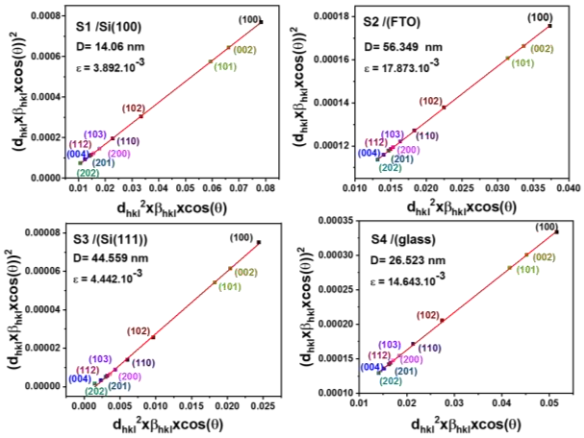
Mẫu	a (Å)	c (Å)	c/a	V ($Å^3$)
S1	3,2576	5,2158	1,60112	47,9337
S2	3,2527	5,2209	1,6051	47,8358
S3	3,2519	5,2025	1,59983	47,6461
S4	3,2591	5,2157	1,60035	47,9765

Để xác định định hướng tinh thể, hệ số kết cấu (Texture Coefficient, TC) của các mẫu được tính toán. Thông số TC phản ánh mức độ ưu tiên định hướng của các mặt tinh thể so với mẫu chuẩn đẳng hướng, tức mẫu không có ưu tiên định hướng. Khi TC = 1, mặt tinh thể (hkl) không thể hiện sự ưu tiên định hướng và tương tự như mẫu chuẩn. Trường hợp TC > 1 cho thấy mặt (hkl) có xu hướng phát triển ưu tiên, nghĩa là phát triển mạnh hơn so với các mặt khác. Ngược lại, khi TC < 1, mặt tinh thể đó phát triển yếu hơn so với mẫu chuẩn [10].



Hình 2: Hệ số TC của các mẫu ZnO tại các đỉnh (100), (002) và (101)

Kết quả trong Hình 2 cho thấy các mẫu ZnO chế tạo trên đế Si(100) và thủy tinh có xu hướng phát triển ưu tiên theo mặt (002). Ngược lại, các mẫu trên đế Si(111) và FTO thể hiện sự ưu tiên định hướng đồng thời trên cả hai mặt (100) và (002). Sự khác biệt này có thể bắt nguồn từ tương tác giữa lớp ZnO và đặc tính bề mặt của từng loại đế, dẫn đến thay đổi trong cơ chế phát triển tinh thể. Trên đế Si(100), mạng tinh thể của nền tạo điều kiện thuận lợi cho sự phát triển định hướng theo mặt (002), vốn là mặt có năng lượng bề mặt thấp nhất trong cấu trúc wurtzite [11]. Đáng chú ý, ngay cả trên đế vô định hình như thủy tinh, ZnO vẫn ưu tiên phát triển theo mặt (002) do xu hướng tự nhiên nhằm giảm năng lượng tự do bề mặt trong quá trình kết tinh. Đặc biệt, định hướng (002) thường liên quan đến sự hình thành các thanh nano (nanorod) có trục c song song với phương tăng trưởng, qua đó cải thiện các tính chất quang - điện tử và quang xúc tác của ZnO [6]. Những kết quả này nhấn mạnh rằng việc lựa chọn loại đế phù hợp có vai trò quan trọng trong việc kiểm soát định hướng tinh thể, từ đó tối ưu hóa hình thái và nâng cao các tính chất vật lý - hóa học của vật liệu.

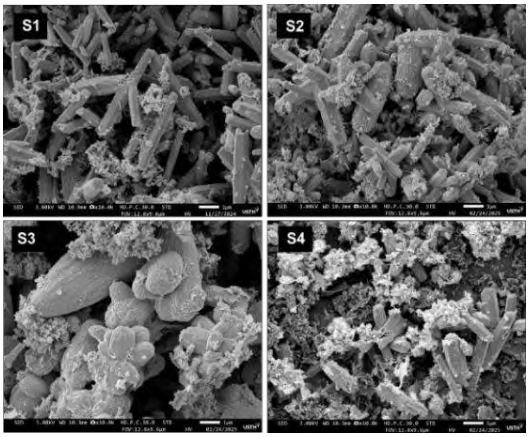


Hình 3: Đồ thị biến dạng - kích thước (SSP) của các hạt nano ZnO trên các loại đế khác nhau: a) Si(100), b) FTO, c) Si(111) và d) thủy tinh

Dữ liệu XRD được phân tích bằng phương pháp đồ thị biến dạng - kích thước (Size Strain Plot, SSP) nhằm xác định hai thông số quan trọng là kích thước tinh thể và biến dạng vi mô (ε) của các mẫu ZnO. Kết quả được trình bày trong Hình 3. Kích thước tinh thể của ZnO chế tạo trên các đế Si(100), FTO, Si(111) và thủy tinh lần lượt là 14,060 nm, 56,349 nm, 44,559 nm và 26,523 nm, trong khi giá trị biến dạng vi mô tương ứng là $3,892×10^{-3}$; $17,873×10^{-3}$; $4,442×10^{-3}$ và $14,643×10^{-3}$. So sánh các thông số này cho thấy mẫu ZnO trên đế Si(100) có biến dạng vi mô nhỏ nhất, phản ánh cấu trúc tinh thể ổn định nhất. Tiếp theo là mẫu trên đế Si(111), đế thủy tinh và cuối cùng là đế FTO, vốn thể hiện mức biến dạng lớn nhất.

Hình 4 thể hiện hình thái bề mặt của các mẫu ZnO chế tạo trên bốn loại đế nền khác nhau. Mẫu trên đế Si(100) (S1) cho thấy sự hình thành các thanh nano có tiết diện lục giác, bề mặt nhẵn và phân bố kích

thước khá đồng đều. Đây là đặc trưng hình thái thường quan sát được khi ZnO ưu tiên phát triển theo mặt (002), bởi định hướng này thúc đẩy quá trình tăng trưởng dọc theo trục c, dẫn đến cấu trúcthanh nano thẳng đứng và đồng nhất. Đối với mẫu trên đế thủy tinh (S4), mặc dù nền vô định hình không cung cấp định hướng tinh thể, nhưng XRD vẫn cho thấy sự ưu tiên phát triển theo mặt (002). Kết quả SEM phù hợp với điều này, khi quan sát thấy sự kết hợp của các thanh nano tiết diện lục giác với bề mặt nhẵn, song kém đồng đều hơn so với mẫu trên đế nền Si(100), đồng thời xuất hiện thêm các cấu trúc dạng bột và vảy. Điều này cho thấy mặt (002) vẫn chi phối quá trình tăng trưởng trên thủy tinh, nhưng thiếu sự hỗ trợ định hướng từ nền, do đó hình thái ít đồng nhất hơn. Ngược lại, trên đế FTO (S2) và Si(111) (S3), ZnO thể hiện sự ưu tiên định hướng đồng thời theo các mặt (100) và (002). Hình ảnh SEM phản ánh điều này qua hình thái không đồng nhất, bao gồm sự tồn tại đồng thời của thanh nano và các hạt gạo nano (nanorice) hoặc các cụm hạt lớn, đường kính vượt quá 1 μm. Sự pha trộn định hướng làm suy giảm độ đồng đều của cấu trúc bề mặt, ảnh hưởng đến độ ổn định và tính chất của vật liệu. Như vậy, sự liên hệ giữa kết quả XRD và SEM cho thấy: định hướng (002) đóng vai trò then chốt trong việc hình thành cấu trúc thanh nano đồng đều, trong khi sự tồn tại nhiều định hướng cạnh tranh dẫn đến hình thái không đồng nhất. Kết quả này khẳng định mẫu ZnO trên đế Si(100) là tối ưu nhất, vừa có định hướng (002) rõ rệt vừa cho hình thái thanh nano đồng đều và ổn định.



Hình 4: Hình thái bề mặt quan sát bằng SEM của các mẫu ZnO trên các đế khác nhau

KẾT LUẬN

Trong nghiên cứu này, ZnO đã được chế tạo thành công trên các đế Si(100), FTO, Si(111) và thủy tinh bằng phương pháp Sol-gel. Kết quả XRD khẳng định ZnO có cấu trúc lục giác wurtzite ($P6_3mc$), trong đó mẫu trên Si(100) thể hiện ưu tiên định hướng (002) rõ rệt và có hình thái thanh nano đồng đều, ổn định nhất theo quan sát SEM. Điều này cho thấy đế Si(100) là lựa chọn tối ưu để thu được ZnO chất lượng cao. Nghiên cứu đồng thời nhấn mạnh vai trò quan trọng của đế nền trong việc kiểm soát cấu trúc tinh thể, mở ra tiềm năng phát triển ZnO ổn định và đồng nhất bằng quy trình chế tạo đơn giản.

Lời cảm ơn: Nghiên cứu này được hỗ trợ bởi đề tài mã số QG.24.70 và nhóm nghiên cứu mạnh của Đại học Quốc gia Hà Nội.

Tài liệu tham khảo

1. W. L. Armarego; Purification of laboratory chemicals: Part 2 inorganic chemicals, catalysts, biochemicals, physiologically active chemicals, nanomaterials, Butterworth-Heinemann, (2022).
2. D. A. Souza et al., Colorants, 3, 3, 229-252 (2024).
3. S. Adachi, Properties of Group-iv, III-v and II-VI Semiconductors, John Wiley & Sons (2005).
4. M. Vaseem et al., Metal oxide nanostructures and their applications, 5, 1, 10-20 (2010).
5. S. Paiman et al., Results in Physics, 17, 103185 (2020).
6. S. Paul et al., Advanced Materials Letters, 7, 8, 610-615 (2016).
7. W. Y. Wu et al., Journal of the American Ceramic Society, 92, 11, 2718-2723 (2009).
8. A. Achkar et al., Journal of Optoelectronics Advanced Materials, 12, 3, 646 (2010).
9. F. T. Geldasa et al., RSC advances, 13, 27, 18404-18442 (2023).
10. R. Al-Gaashani et al., Ceramics International, 39, 3, 2283-2292 (2013).
11. I. Wallace et al., J Nanomed Nanotechnol, 6, 321, 2 (2015).

CHẾ TẠO VÀ ĐÁNH GIÁ HOẠT TÍNH MÀNG KHÁNG KHUẨN DỰA TRÊN VẬT LIỆU NANO VÀNG-CHITOSAN-PIPERINE ỨNG DỤNG TRONG CHỮA LÀNH VẾT THƯƠNG

Lê Thị Vân Anh[1,2,3,*], Ngô Minh Lĩnh[1,3], Đặng Thị Mỹ Dung[1,3], Đoàn Đức Chánh Tín[1,3], Đặng Mậu Chiến[1,3]

[1]Viện Công nghệ Vật liệu Tiên tiến, Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh, Linh Xuân, Thành phố Hồ Chí Minh
[2]Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh,
Số 227 Nguyễn Văn Cừ, Chợ Quán, Thành phố Hồ Chí Minh
[3]Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh, Linh Xuân, Thành phố Hồ Chí Minh

*Email: ltvanh@vnuhcm.edu.vn

Tóm tắt:

Băng vết thương dựa trên màng polymer và vật liệu nano đang ngày càng được ứng dụng rộng rãi trong y học để hỗ trợ quá trình chữa lành và phòng ngừa nhiễm khuẩn. Nghiên cứu này tập trung vào việc chế tạo màng polymer kháng khuẩn dựa trên vật liệu nano vàng được tổng hợp theo phương pháp xanh trong dung dịch chitosan, kết hợp với piperine - hoạt chất sinh học chiết xuất từ hạt tiêu đen. Chitosan không chỉ đóng vai trò là chất khử và chất ổn định trong quá trình tổng hợp nano vàng mà còn là vật liệu nền giúp phân tán đồng đều piperine trong màng. Màng được tạo thành bằng kỹ thuật đúc và được đánh giá các đặc điểm hình thái và tính chất thông qua các phương pháp UV-Vis, DLS, XRD, FESEM và FTIR. Kết quả phân tích cho thấy màng có độ dày xấp xỉ 15 µm, chứa các hạt nano vàng hình cầu với kích thước trung bình 10±2 nm. Phổ XRD xác định cấu trúc tinh thể đặc trưng của chitosan và vật liệu nano vàng hình cầu, trong khi phổ ATR-FTIR xác nhận sự tương tác hóa học giữa các thành phần, đảm bảo duy trì cấu trúc và tính chất mong muốn của màng. Màng thể hiện khả năng ức chế sự phát triển của vi khuẩn *Escherichia coli* và *Staphylococcus aureus*. Nghiên cứu chứng minh thành công việc chế tạo màng kháng khuẩn từ vật liệu nano vàng kết hợp với hoạt chất piperine tự nhiên và chitosan, cho thấy tiềm năng ứng dụng rộng rãi trong lĩnh vực y sinh, đặc biệt trong việc chữa lành vết thương ngoài da.

Từ khóa: Màng chitosan, piperine, vật liệu nano vàng, ức chế vi khuẩn.

GIỚI THIỆU

Da là cơ quan có diện tích lớn nhất trong cơ thể con người, có vai trò như một rào cản chính chống lại các tác nhân bên ngoài có hại, duy trì cân bằng dịch và nhiệt độ cơ thể, đồng thời có các chức năng miễn dịch và nội tiết thần kinh đặc biệt. Khi bị tổn thương, da có thể nhanh chóng khởi động một quá trình sửa chữa được gọi là lành vết thương để phục hồi trạng thái cân bằng nội môi. Quá trình lành vết thương là một phản ứng sinh học phức tạp diễn ra qua bốn giai đoạn được lập trình: (i) cầm máu, (ii) viêm, (iii) tăng sinh, (iv) tái cấu trúc. Để quá trình lành vết thương diễn ra hiệu quả, các giai đoạn này phải xảy ra theo trình tự và đúng thời điểm. Tuy nhiên, các yếu tố như nhiễm trùng, tuần hoàn máu kém, mô hoại tử, dinh dưỡng không đầy đủ và lão hóa có thể cản trở quá trình này, dẫn đến vết thương mãn tính [1].

Các chấn thương da, đặc biệt là các vết thương mãn tính không chỉ ảnh hưởng đến chất lượng cuộc sống cá nhân mà còn gây gánh nặng kinh tế do thời gian điều trị kéo dài và nằm viện. Vết thương mãn tính không lành trong khoảng thời gian dự kiến và sự gia tăng tỷ lệ mắc phải đã khiến chúng trở thành một thách thức lâm sàng đáng kể. Các tiến bộ gần đây trong chăm sóc vết thương bao gồm sự phát triển của các vật liệu sinh học mới, như màng, băng gạc và các loại vật liệu nano, hỗ trợ quá trình lành vết thương bằng cách cung cấp các chất có hoạt tính sinh học. Nghiên cứu về băng gạc đã tập trung vào các màng polymer, được thiết kế với lớp ngoài bảo vệ và lớp trong xốp, ưa nước để tạo ra môi trường phù hợp cho sự phát triển và tăng sinh của tế bào. Có một sự quan tâm ngày càng tăng đến các vật liệu bền vững, có tính khả thi kinh tế, giảm thiểu việc sử dụng hóa chất độc hại [2, 5].

Trong số các vật liệu sinh học mang hoạt tính có thể sản xuất tại Việt Nam, chitosan (từ vỏ tôm) và piperine (từ hạt tiêu đen) nổi bật về hoạt tính sinh học trong điều trị vết thương. Chitosan là một copolymer phân hủy sinh học, thúc đẩy sự tăng sinh tế bào và lành vết thương, không độc hại [3]. Đồng thời cũng là tác nhân chính trong quá trình khử muối vàng thành vật liệu nano vàng và chất ổn định [5]. Piperine là một loại hợp chất hữu cơ tự nhiên

được chiết xuất từ hạt tiêu đen, đã được chứng minh có nhiều hoạt tính nổi bật trong việc kháng khuẩn và chữa lành vết thương như: ức chế sự phát triển của nhiều loài vi khuẩn gây bệnh, bao gồm cả vi khuẩn Gram âm và Gram dương, kích thích tái tạo mô, tăng cường tuần hoàn máu, chống viêm và bảo vệ tế bào nhờ khả năng chống oxy hóa [4]. Trong khi đó, vật liệu nano vàng là một trong những vật liệu nano kim loại được sử dụng phổ biến cho các ứng dụng y sinh nhờ các tính chất bề mặt, tính chất quang học, khả năng tương thích sinh học, khả năng kháng khuẩn, độc tính tế bào thấp và độ ổn định cao [5].

Trong nghiên cứu này, chúng tôi phát triển màng sinh học chitosan kết hợp với piperine và vật liệu nano vàng (CS@PIP-AuNp) và kiểm tra các tính chất của màng để tạo ra được một loại màng kháng khuẩn có tiềm năng lớn trong việc chữa lành vết thương. Ưu điểm của vật liệu này là kết hợp được các thành phần có hoạt tính trong một sản phẩm, chi toán đóng vai trò là chất mang piperine, một chất không tan trong nước, đồng thời là chất khử, chất ổn định trong quá trình chế tạo vật liệu nano vàng và cũng là cơ chất chính để tạo ra màng mỏng.

THỰC NGHIỆM

Hóa chất: Tetrachloroauric (III) acid trihydrate ($HAuCl_4.3H_2O$, 99,5 %), Tween 20, glycerol, acetic acid (Sigma Aldrich). Chitosan, trọng lượng phân tử 23kDa, độ deacetyl hóa ~93 %, được chế tạo từ vỏ tôm (Vinagamma, Việt Nam). Piperine (độ tinh khiết ≥ 95 %, xác định bằng HPLC) được chiết xuất từ hạt tiêu đen tại phòng thí nghiệm. Nước khử ion (DI) (điện trở suất 18,2 MΩ·cm), vi khuẩn *Escherichia coli* (ATCC 8739), *Staphylococcus aureus* (ATCC 6539). Các loại môi trường nuôi cấy vi sinh gồm Tryptone Soya Agar (TSA), tryptone soya broth (TSB), Mueller Hinton Agar (MHA), đĩa giấy Ciprofloxacin 5 mg.

Phương pháp tiến hành:

Chế tạo nano vàng trong dung dịch chitosan - piperine (CS@PIP-AuNp)

Hỗn hợp dung dịch Chitosan-piperine (Cs@PIP) được chuẩn bị bằng cách hòa tan bột chitosan (CS) 2 % trong dung dịch axit axetic 1 % và khuấy từ 24 giờ cho đến khi đồng nhất. Sau đó, bổ sung thêm Tween 20 với tỉ lệ 0,5 % và piperine với nồng độ 200 µg/mL. Dung dịch Cs@PIP có màu vàng nhạt, trong suốt, với pH ~ 4,2.Au^{3+} được thêm vào hỗn hợp CS@PIP để đạt nồng độ 1mM và khuấy từ ở 600 rpm, 60 °C, 4 giờ, màu sắc dung dịch thay đổi dần từ vàng nhạt sang đỏ vang. Dung dịch được để ổn định ở nhiệt độ phòng từ 18-24 giờ trước khi tiến hành các phân tích bằng thiết bị quang phổ UV-VIS (UV-VIS), tán xạ ánh sáng động (DLS) và kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FESEM) xác định đặc trưng của vật liệu nano vàng hoặc tạo màng.

Chế tạo màng kháng khuẩn

Màng kháng khuẩn được chuẩn bị từ dung dịch CS@PIP-AuNp bằng kỹ thuật đúc. Dung dịch thu được được đổ vào đĩa Petri polyethylene và sấy khô trong lò ở 50 °C trong 24 giờ hoặc đến khi khô hoàn toàn.

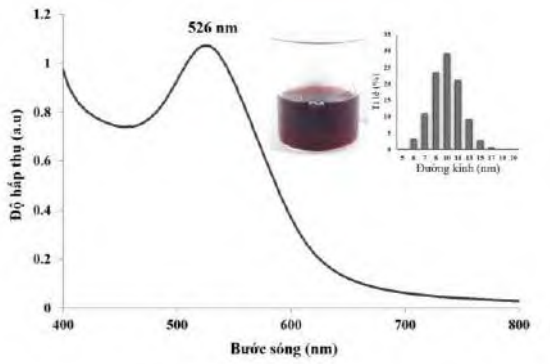
Màng sau khi tạo thành được đánh giá tính chất đặc trưng bằng các kỹ thuật XRD, FESEM, FTIR và xác định hoạt tính kháng khuẩn với hai vi khuẩn *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus* bằng phương pháp khuếch tán đĩa thạch.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Tính chất vật liệu CS@PIP-AuNp

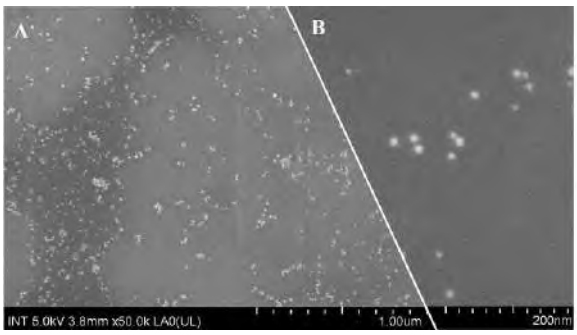
Dung dịch CS@PIP-AuNp có màu đỏ vang, trong suốt, không có cặn lắng, có độ sánh nhẹ, hoàn toàn ổn định khi bảo quản trong phòng thí nghiệm ở nhiệt độ phòng. Phổ UV-VIS thể hiện đặc trưng điển hình của các hạt nano vàng có kích thước nhỏ, thường trong phạm vi từ 10-50 nm, kích thước hạt đồng đều, không bị kết tụ vì kích thước tăng thường làm đỉnh cộng hưởng Plasmon bề mặt dịch chuyển sang bước sóng dài hơn (Hình 1). Độ sắc nét và đối xứng của đỉnh phản ánh sự phân bố kích thước đồng đều và không bị kết tụ, chứng tỏ hệ nano vàng ổn định trong dung dịch CS@PIP. Độ hấp thụ lớn thể hiện nồng độ nano vàng trong dung dịch cao. Phổ UV-VIS không có sự xuất hiện của các đỉnh phụ hay vùng nền bị nhiễu cho thấy dung dịch ổn định, không bị nhiễu tạp hay kết tụ, từ đó ảnh hưởng đến tính chất quang học của dung dịch. Kích thước hạt trung bình được xác định bằng DLS là 10±2 nm (Hình 1). Dung dịch ổn định, đồng nhất, không có hiện tượng lắng tụ khi bảo quản lâu dài (trên 3 tháng) trong điều kiện phòng thí nghiệm.

Vật liệu nano vàng được tách ra khỏi dung dịch bằng phương pháp siêu ly tâm với tốc độ 30.000 vòng/phút trong 10 phút. Sau đó được rửa lại ít nhất 3 lần bằng acid acetic và nước khử ion trước khi thực hiện phân tích hình thái bằng FESEM ở các độ phóng đại 50.000 và 200.000 lần. Hạt nano vàng tạo thành có dạng hình cầu đồng nhất, có độ đồng đều về kích thước.



Hình 1: Phổ UV-VIS, dung dịch nano vàng và biểu đồ DLS của vật liệu nano vàng trong dung dịch chitosan-piperine

Vật liệu nano vàng được tách ra khỏi dung dịch bằng phương pháp siêu ly tâm với tốc độ 30.000 vòng/phút trong 10 phút. Sau đó được rửa lại ít nhất 3 lần bằng acid acetic và nước khử ion trước khi thực hiện phân tích hình thái bằng FESEM ở các độ phóng đại 50.000 và 200.000 lần. Hạt nano vàng tạo thành có dạng hình cầu đồng nhất, có độ đồng đều về kích thước. Kích thước trung bình của 30 hạt được tính bằng phần mềm phân tích hình ảnh ImageJ là 10,5±2,8 nm. Các hạt vật liệu nano vàng được phân tán đều, không quá dày đặc và không bị kết tụ. Cho thấy sự thành công của dung dịch CS@PIP trong 2 vai trò vừa là chất khử, vừa là tác nhân ổn định của vật liệu nano vàng. Kích thước vật liệu nano vàng tương đối nhỏ hơn so với vật liệu nano vàng được tổng hợp trong chitosan (20-100 nm) [5].

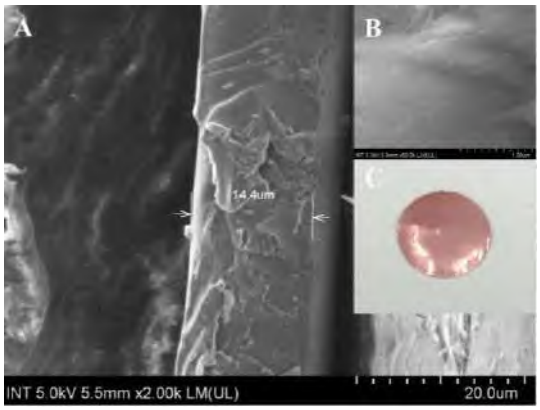


Hình 2: Hình ảnh FESEM của vật liệu nano vàng ở độ phóng đại 50.000 lần (a) và 200.000 lần (b)

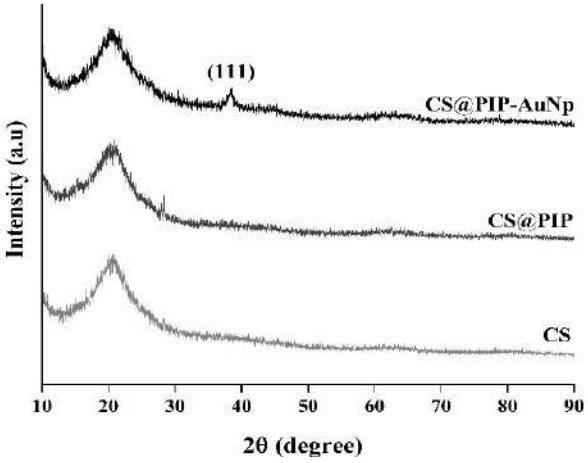
Màng chitosan-piperine- nano vàng

Sau khi được tổng hợp, dung dịch CS@PIP-AuNp được bổ sung thêm glycerol với tỉ lệ thể tích 1 % và đem đúc khuôn để tạo màng. Màng sau khi tạo thành có màu đỏ, trong, bề mặt láng mịn, mỏng, dẻo và khá dễ dàng lấy ra khỏi khuôn cũng như thực hiện các thao tác cắt tạo hình. Độ dày và bề mặt màng được quan sát bằng FESEM cho thấy màng có độ dày trung bình 15 µm, bề mặt màng bằng phẳng, các vật liệu phối trộn đồng nhất, không phát hiện các tinh thể piperine hoặc hạt nano vàng tách biệt bám trên bề mặt màng (Hình 2).

Kết quả phân tích XRD được thể hiện trong Hình 4. cho thấy 3 loại màng CS, màng CS@PIP và màng CS@PIP-AuNp đều có đỉnh tại vị trí 2θ là 20^o đặc trưng cho chitosan bán kết tinh, với các miền kết tinh nhỏ gắn với các chuỗi polysaccharide. Mẫu CS@PIP-AuNp xuất hiện một đỉnh hẹp, rõ tại 2θ = 38°, đây là mặt tinh thể (111) đặc trưng của vàng kim loại lập phương tâm mặt [5]. Trong các mẫu màng có chứa piperine không thấy có sự xuất hiện đỉnh tinh thể mới sắc nét do tỉ lệ của piprine trong màng nhỏ để có thể phát hiện bằng XRD.



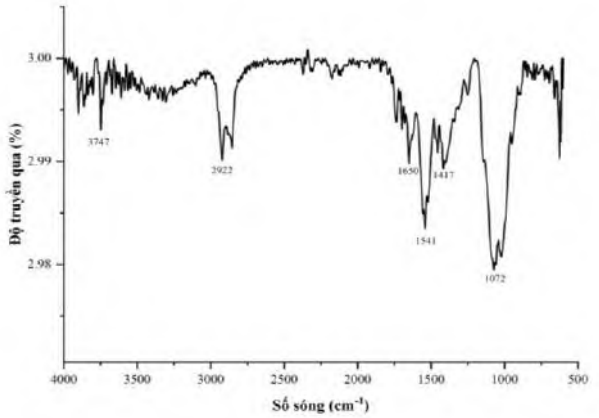
Hình 3: Hình ảnh FESEM của mặt cắt màng (a), bề mặt màng (b) và hình ảnh thực tế (c)



Hình 4: Phổ XRD của màng chitosan-piperine và màng chitosan-piperine- AuNps

Phổ ATR-FTIR trong Hình 5. thể hiện sự có mặt của các nhóm chức đặc trưng của chitosan như C-O, C-N, và các nhóm alkyl (C-H) từ piperine trong vùng từ 1012 cm^{-1} đến 1417 cm^{-1}. Đỉnh ở 1650 cm^{-1} và 1541 cm^{-1} khẳng định cấu trúc amide của chitosan vẫn được giữ trong composite. Đỉnh cao tại 3747 cm^{-1} biểu thị nhóm OH với liên kết hydro, giúp giữ ổn định nano vàng trong dung dịch. Phổ ATR-FTIR của nano vàng composite trong dung

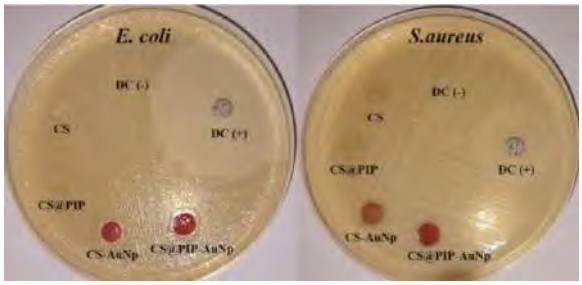
dịch hỗn hợp chitosan và piperine cho thấy vật liệu nano vàng được giữ ổn định trong nền chitosan kết hợp piperine, các nhóm chức năng hóa học chính vẫn được bảo tồn sau quá trình chế tạo (Hình 5).



Hình 5: Phổ ATR-FTIR của màng chitosan-piperine- nano vàng

Hoạt tính kháng khuẩn của màng CS@PIP-AuNp

Thí nghiệm khuếch tán đĩa được thực hiện trên bốn mẫu màng: màng chitosan, màng chitosan-piperine, màng chitosan-nano vàng và màng chitosan-piperine-nano vàng. Các mẫu này được sử dụng để kiểm tra khả năng ức chế vi khuẩn *E. coli* (Gram âm) và *S. aureus* (Gram dương). Đối chứng âm là một màng nhựa polyethylene (PE) vô trùng, trong khi đối chứng dương là đĩa giấy Ciprofloxacin 5 mg. Kết quả được trình bày trong Hình 6. cho thấy, màng chitosan chứa vật liệu nano vàng đều có vòng ức chế trên cả 2 loại vi khuẩn *E. coli* và *S. aureus*.



Hình 6: Kết quả vùng ức chế trên vi khuẩn *E. coli* và *S. aureus* đối với màng PE (ĐC(-)), CS, CS@PIP, CS@PIP, CS-AuNp), CS@PIP-AuNp và đĩa giấy ciprofloxacin 5 mg (ĐC(+))

Trong khi màng chitosan có hay không có piperine thể hiện vùng ức chế không rõ ràng. Tuy nhiên, vùng thạch được phủ màng không quan sát thấy sự phát triển của vi khuẩn, thể hiện thông qua vùng thạch không bị đục khi so sánh với đối chứng. Sự kết hợp của vật liệu chitosan và nano vàng giúp nâng cao khả năng kháng khuẩn của màng. Do tỉ lệ của piperine trong màng nhỏ nên ảnh hưởng của thành phần này trong hoạt tính kháng khuẩn của màng mờ nhạt.

KẾT LUẬN

Màng chitosan chứa piperine và vật liệu nano vàng đã được chế tạo bằng phương pháp tổng hợp thân thiện môi trường từ nguồn chitosan và piperine từ Việt Nam, Vật liệu thu được có cấu trúc phân cấp gồm các hạt vàng kích thước nano được phân tán trong nền màng polymer ở thang micromet. Kết quả phân tích cho thấy vật liệu nano vàng hình cầu kích, có cấu trúc tinh thể fcc hình thành trong ma trận chitosan, đồng thời các nhóm chức quan trọng của các thành phần được bảo toàn sau tổng hợp. Màng thể hiện hoạt tính kháng khuẩn, thể hiện ưu thế của hệ vật liệu composite. Điều này giúp chúng tôi có những cơ sở cơ bản về cấu trúc và tính chất của loại màng composite này, tiếp tục phát triển vật liệu kháng khuẩn này và ứng dụng Các khảo sát sâu hơn tiếp tục được thực hiện để xác định các tính chất nhiệt, khả năng thấm ướt, cơ chế diệt khuẩn, tính an toàn và tương thích sinh học để đánh giá sâu hơn để xác định tiềm năng ứng dụng trong việc chữa lành vết thương cũng như có thể ở các lĩnh vực khác.

Lời cảm ơn: Nghiên cứu được tài trợ bởi Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh (ĐHQG-HCM) trong khuôn khổ Đề tài mã số VI.2023-32-01.

Tài liệu tham khảo

1. E.M. Tottoli et al., Pharmaceutics, 12(8):735 (2020).
2. R. Laurano et al., Engineered Regeneration, 3(2), 182-200 (2022).
3. Y. Iqbal et al., Journal of Drug Delivery Science and Technology, 101, 106314 (2024).
4. S.A. Alsareii et al., Molecules, 28(2):545 (2023).
5. A.H. Hashem et al., Polymers (Basel), 14(11):2293 (2022).

TÍNH CHẤT CỦA VẬT LIỆU TITAN XỐP SỬ DỤNG 50 % NaCl LÀM CHẤT TẠO XỐP ĐƯỢC CHẾ TẠO BẰNG PHƯƠNG PHÁP THIÊU KẾT XUNG ĐIỆN PLASMA VỚI CÁC TỐC ĐỘ GIA NHIỆT KHÁC NHAU

Phạm Văn Hào[1,2], Nguyễn Thu Trang[2], Phùng Mạnh Quân[2], Ngô Minh Ngọc[2], Nguyễn Huy Việt[1], Nguyễn Anh Tú[1], Phạm Hùng Vượng[1], Đặng Quốc Khánh[1,3,*]

[1]Trường Vật liệu, Đại học Bách khoa Hà Nội
[2]Khoa Vật lý, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội 2
[3]Phòng thí nghiệm Vật liệu kim loại, hợp kim và composite, Trường Vật liệu, Đại học Bách khoa Hà Nội

*Email: khanh.dangquoc@hust.edu.vn

Tóm tắt:

Trong nghiên cứu này, vật liệu titan xốp đã được chế tạo thành công bằng phương pháp thiêu kết xung điện plasma với chất tạo xốp NaCl. Chúng tôi đã nghiên cứu ảnh hưởng tốc độ gia nhiệt đến cấu trúc và hình thái bề mặt, sự phân bố kích thước các lỗ xốp và độ xốp, ứng suất nén của mẫu. Các mẫu thiêu kết ở cùng 625 ^{o}C, áp lực ép 50 MPa, tỷ lệ chất tạo xốp NaCl 50 % (về thể tích) với các tốc độ gia nhiệt khác nhau: 75 ^{o}C/phút, 100 ^{o}C/phút, 125 ^{o}C/phút và 150 ^{o}C/phút. Các phép phân tích mẫu được sử dụng như: XRD, EDX, xác định độ xốp và ứng suất nén. Kết quả cho thấy độ xốp của các mẫu đều đạt trên 60 % và giảm dần khi tăng tốc độ gia nhiệt. Đồng thời khi tăng tốc độ gia nhiệt, môđun đàn hồi và ứng suất nén của mẫu tăng dần. Mẫu ở 625 ^{o}C, áp lực ép 50 MPa và tỷ lệ chất tạo xốp NaCl 50 % và tốc độ gia nhiệt 100 ^{o}C/phút đạt độ xốp nhất là 67,5 %, kích thước lỗ xốp tập trung trong dải 200-350 µm, môđun đàn hồi và ứng suất nén hoàn toàn phù hợp để có thể ứng dụng vật liệu này trong lĩnh vực y sinh với kích thước lỗ xốp phù hợp cho sự phát triển các tế bào xương.

Từ khóa: Titan xốp, thiêu kết xung điện plasma, tốc độ gia nhiệt, độ xốp, ứng suất nén.

GIỚI THIỆU

Titan xốp là một loại vật liệu đặc trưng bởi cấu trúc rỗng với các kênh nối liền các lỗ xốp, tạo thành một mạng lưới ba chiều. Nhờ những đặc tính tuyệt vời, titan xốp đã nhanh chóng được ứng dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực, bao gồm hàng không vũ trụ, công nghiệp, thể thao, môi trường. Đặc biệt trong lĩnh vực nha khoa và cấy ghép xương, vật liệu titan xốp đang là lựa chọn hàng đầu vì có môđun đàn hồi, tỷ trọng gần giống với xương người, tính tương thích sinh học cao và ổn định trong môi trường sinh lý của vật chất tốt [1].

Titan xốp được chế tạo bằng nhiều phương pháp khác nhau, tuy nhiên phương pháp thiêu kết xung điện plasma (SPS) đang là lựa chọn hiệu quả với thời gian thiêu kết ngắn, tốc độ nâng nhiệt nhanh. SPS sử dụng nhiệt độ plasma cực cao để nung chảy và thiêu kết bột titan một cách nhanh chóng, tạo ra cấu trúc xốp với độ xốp và kích thước lỗ xốp có thể kiểm soát chính xác [2]. Để tạo lỗ xốp hiệu quả, các nghiên cứu sử dụng tác nhân tạo xốp, bằng cách trộn thêm các vật liệu tạo xốp (như NaCl, KCl, muối urê hoặc các polymer phân hủy sinh học) trong quá trình SPS. Các chất tạo xốp này sẽ được loại bỏ sau đó, hình thành nên cấu trúc xốp. Trong các chất tạo xốp hiện nay, natri clorua (NaCl) thường được ưu tiên sử dụng để sản xuất các vật liệu có tính tương thích sinh học, vì đây là hợp chất tự nhiên an toàn đối với cơ thể và hiếm khi gây ra phản ứng bất lợi. Hơn nữa, nhờ độ hòa tan cao, NaCl dễ dàng được loại bỏ sau thiêu kết mà không gây ra phản ứng hóa học không mong muốn, qua đó giữ nguyên các đặc tính vốn có của titan.

Để tối ưu hóa quy trình SPS, việc nghiên cứu có hệ thống ảnh hưởng của các thông số then chốt - bao gồm nhiệt độ thiêu kết, tỷ lệ các chất tạo xốp (NaCl), áp lực ép, thời gian giữ nhiệt, đặc biệt là tốc độ gia nhiệt - đối với các tính chất cơ học của titan xốp là hết sức cần thiết. Việc hiểu rõ cách các yếu tố này tương tác không chỉ có ý nghĩa trong việc nâng cao hiệu quả sản xuất mà còn giúp điều chỉnh các đặc tính vật liệu sao cho đáp ứng được những yêu cầu khắt khe của các ứng dụng công nghiệp và y sinh đa dạng. Vì vậy, nghiên cứu của chúng tôi tập trung làm rõ tác động của tốc độ gia nhiệt đến sự tạo xốp và độ bền tổng thể của titan xốp được chế tạo bằng phương pháp SPS.

THỰC NGHIỆM

Vật liệu titan xốp được chế tạo bằng phương pháp thiêu kết xung điện plasma. Bột titan có kích thước

≤ 50 µm, độ sạch ≥ 99,95 % (Fisher Scientific, Phần Lan), muối NaCl dạng lập phương, có kích thước 200-250 µm, độ sạch ≥99,5% (Macklin, Trung Quốc).

Hỗn hợp bột titan và NaCl (tỷ lệ Ti:NaCl tương ứng là 50:50 % về khối lượng, viết tắt là Ti55) được phối trộn bằng máy nghiền tang trống ngang trong môi trường khí Ar, với các thông số được trình bày trong Bảng 1. Quá trình này nhằm trộn đồng đều bột Ti và NaCl, tăng diện tích tiếp xúc giữa chúng, để các lỗ xốp sau quá trình xử lý được đồng đều thuận lợi cho khả năng phát triển tế bào sau này.

Bảng 1: Các thông số phối trộn mẫu Ti55

Tỷ lệ bi:bột	3:1
Tốc độ vòng quay	50 vòng/phút
Thời gian trộn	5 h
Môi trường bảo vệ	Khí Argon

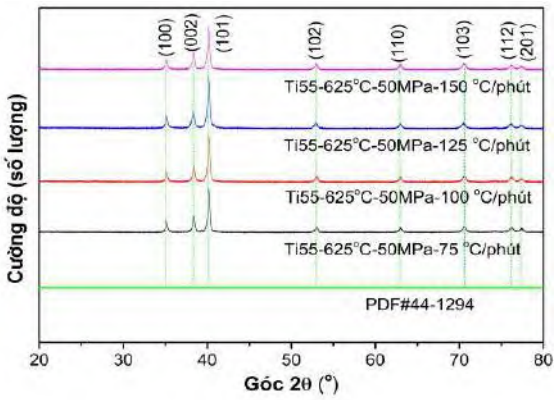
Các mẫu bột hỗn hợp Ti55 sau khi phối trộn, được thiêu kết bằng phương pháp SPS trên thiết bị LABOX - 625F (Sinterland, Nhật Bản, dự án SAHEP, Đại học Bách khoa Hà Nội). Trong đó, khuôn ép graphite hình trụ có đường kính trong 10 mm, hỗn hợp bột Ti55 được thiêu kết cùng một nhiệt độ 625 ^{o}C, giữ nhiệt trong 10 phút, áp lực ép không đổi: 50 MPa với các tốc độ gia nhiệt khác nhau: 75 ^{o}C/phút, 125 ^{o}C/phút, 125 ^{o}C/phút và 150 ^{o}C/phút. Các mẫu thiêu kết được tiến hành trong môi trường chân không. Sau thiêu kết, các mẫu được ngâm khuấy trong nước khử ion tại 80 ^{o}C với thời gian 8 h nhằm loại bỏ hoàn toàn muối NaCl trong mẫu thiêu kết.

Các phương pháp phân tích được sử dụng trong nghiên cứu này bao gồm: XRD, SEM, EDX, kính hiển vi 3D kỹ thuật số, đo độ xốp, ứng suất nén.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Đặc trưng cấu trúc vật liệu titan xốp

Hình 1 là phổ nhiễu xạ tia X của các mẫu Ti55 được chế tạo bằng phương pháp SPS ở 625^{o}C với các tốc độ gia nhiệt khác nhau. Tất cả các mẫu đều có các đỉnh nhiễu xạ tại các vị trí góc 2θ: 35,093^{o}; 38,421^{o}; 40,17^{o}; 53,004^{o}; 62,949^{o}; 70,66^{o}; 76,218^{o} và 77,368^{o}. So sánh vị trí các đỉnh nhiễu xạ này hoàn toàn trùng hợp với phổ XRD của thẻ PDF#44-129 [3]. Tương ứng vị trí các đỉnh nhiễu xạ trên là định hướng của các mặt phẳng mạng tinh thể (100), (002), (101), (102), (110), (103), (112) và (201) được biểu diễn trong Hình 1.

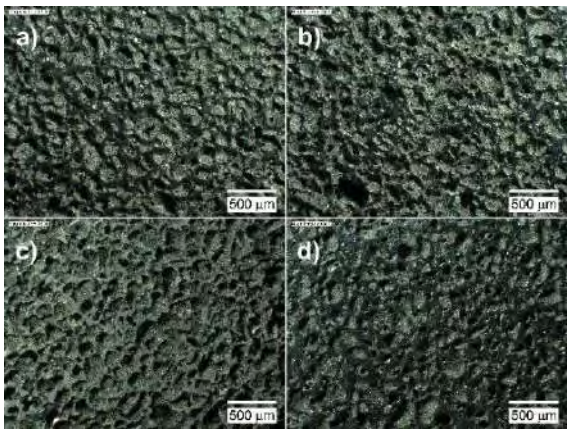


Hình 1: Phổ XRD của các mẫu Ti55

Điều này cho thấy pha tinh thể duy nhất trong mẫu chế tạo được là pha α-Ti. Đồng thời các đỉnh nhiễu xạ có hình dạng khá sắc nét, có thể chỉ ra rằng các mẫu có độ kết tinh cao. Trong các mẫu không thấy xuất hiện pha β-Ti khi nhiệt độ thiêu kết dưới 882 ^{o}C, các kết quả này là hoàn toàn phù hợp với những nghiên cứu trước đây [4].

Đặc trưng hình thái bề mặt

Hình 2 là ảnh hiển vi kỹ thuật số bề mặt các mẫu thiêu kết Ti55 cùng nhiệt độ 625 ^{o}C với các tốc độ gia nhiệt: a) 75 ^{o}C/phút, b) 100 ^{o}C/phút, c) 125 ^{o}C/phút, d) 150 ^{o}C/phút. Tất cả các ảnh trong Hình 2 có cùng độ phóng đại được biểu diễn với thang đo 500 µm.

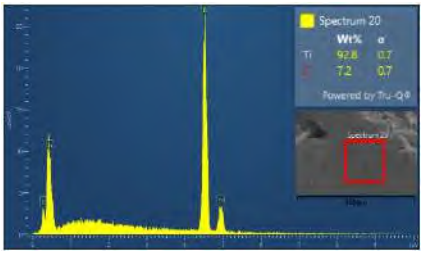


Hình 2: Ảnh hiển vi kỹ thuật số của bề mặt mẫu Ti55 thiêu kết ở cùng nhiệt độ 625 ^{o}C với các tốc độ gia nhiệt khác nhau: a) 75 ^{o}C/phút, b) 100 ^{o}C/phút, c) 125 ^{o}C/phút và d) 150 ^{o}C/phút

Nhận thấy các mẫu sau khi xử lý loại bỏ muối NaCl đều có cấu trúc xốp, các lỗ xốp được phân bố đều trong khối vật liệu, kích thước của chúng tăng dần ở các mẫu khi áp lực ép thiêu kết tăng. Điều này có thể được giải thích: với tốc độ gia nhiệt càng chậm, khoảng thời gian tiếp xúc giữa các hạt được tăng cường. Khi tốc độ gia nhiệt lớn, NaCl chưa đủ thời

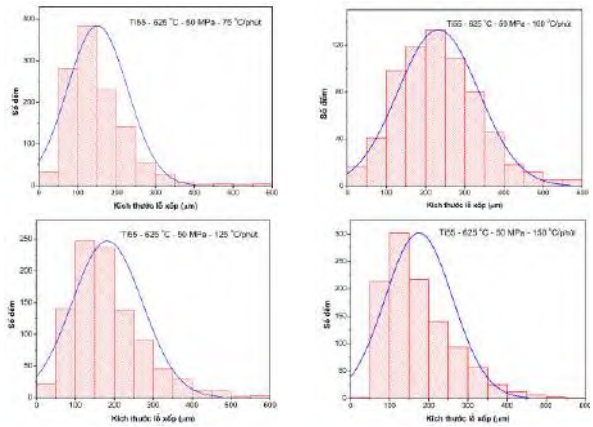
gian khuếch tán hoặc tái phân bố đều, lỗ xốp lớn, gần với dạng ban đầu của các hạt muối, đồng thời biên của các lỗ xốp sắc nét hơn. Khi tốc độ gia nhiệt chậm, NaCl có nhiều thời gian để tái phân bố, titan xung quanh các hạt muối bắt đầu co và biến dạng dẻo, khiến cho các lỗ xốp nhỏ hơn, biên mềm và tròn hơn. Điều này được hiển thị rất rõ ràng trên Hình 1 và Hình 3 - phân bố kích thước lỗ xốp trên bề mặt mẫu Ti55 được SPS với các tốc độ gia nhiệt khác nhau.

Phổ EDX của các mẫu Ti55 được biểu diễn trong Hình 3 cho thấy các mẫu xử lý sau thiêu kết chỉ có Ti và một lượng nhỏ nguyên tố carbon, không có sự xuất hiện các chất pha tạp, đồng thời trong mẫu không có các phản ứng giữa Ti với Na, Cl trong quá trình thiêu kết. Việc còn carbon có thể được giải thích rằng, do sự khuếch tán từ khuôn graphite trong quá trình SPS. Tuy nhiên, do nồng độ quá ít, nên trong phổ XRD (Hình 1), gần như không xuất hiện đỉnh của carbon.



Hình 3: Phổ EDX tương ứng vị trí hình chữ nhật màu đỏ trong ảnh thu nhỏ của mẫu Ti55 được thiêu kết với tốc độ gia nhiệt 100 ^{o}C/phút

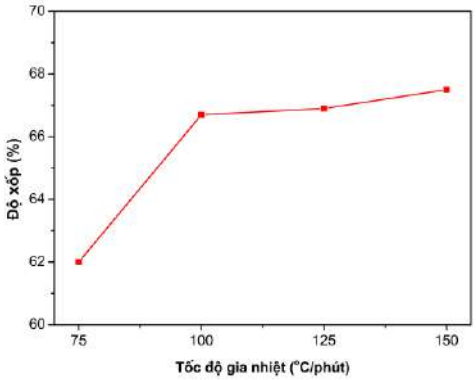
Phân bố kích thước lỗ xốp của mẫu



Hình 4: Phân bố kích thước lỗ xốp bề mặt mẫu Ti55 thiêu kết ở cùng nhiệt độ 625 ^{o}C với các tốc độ gia nhiệt khác nhau

Để xác định độ xốp của mẫu có đường kính 10 mm, các lỗ xốp được xác định kích thước, hình dạng và chiều sâu tương ứng bằng thiết bị hiển vi 3D, sau đó chúng tôi sử dụng phần mềm ImageJ xác định kích thước và phân tích phân bố kích thước của các lỗ xốp trên bề mặt mẫu, kết quả được biểu diễn trong Hình 4, tương ứng với các mẫu Ti55 được SPS với các tốc độ gia nhiệt khác nhau, từ 75-150 ^{o}C/phút. Các kết quả cho thấy, với tốc độ gia nhiệt 100 ^{o}C/phút, các lỗ xốp có kích thước nằm trong khoảng 200-350 µm chiếm ưu thế, đồng thời tỷ lệ lỗ xốp liên thông đạt trên 65 %. Với cấu trúc vi mô của các lỗ xốp tối ưu cho hệ thống được sử dụng trong cấy ghép xương có kích thước lớn hơn 200 µm. Như vậy với các mẫu Ti55 được SPS với tốc độ gia nhiệt 100 ^{o}C/phút là phù hợp cho tiềm năng ứng dụng trong cấy ghép xương.

Độ xốp của mẫu sau thiêu kết ở cùng nhiệt độ 625 ^{o}C với các áp lực ép khác nhau được biểu diễn trên Hình 4. Kết quả cho thấy rằng, các mẫu Ti55 xốp sau thiêu kết có độ xốp khá tương đồng, trong khoảng từ 62,0-67,5 % khi thay đổi tốc độ gia nhiệt SPS. Mẫu Ti55 tương ứng với tốc độ gia nhiệt 75 ^{o}C/phút có độ xốp thấp nhất (62 %) có thể được giải thích do tốc độ gia nhiệt chậm, các hạt bột bị biến dạng dẻo làm tăng diện tích tiếp xúc lâu hơn, dẫn đến các lỗ xốp có kích thước lớn bị giảm dần dưới tác dụng của áp lực ép nhiều hơn các mẫu khác. Tuy nhiên, với các mẫu này có độ xốp lớn hơn 60 % đều phù hợp cho tiềm năng ứng dụng trong lĩnh vực vật liệu cấy ghép.

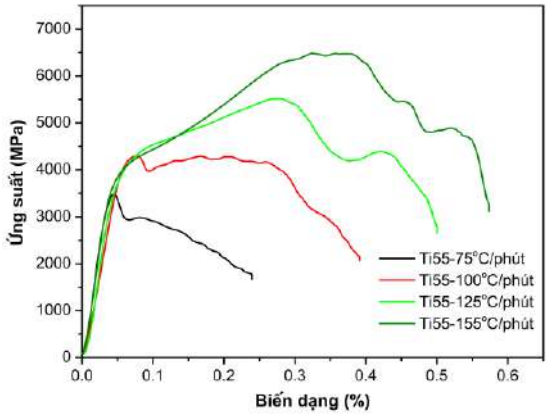


Hình 4: Ảnh hưởng của tốc độ gia nhiệt đến độ xốp của các mẫu Ti55 được thiêu kết với các tốc độ gia nhiệt khác nhau

Độ bền của mẫu

Hình 5 biểu diễn ứng suất bền nén của các mẫu Ti55 tương ứng với các tốc độ gia nhiệt khác nhau, từ 75-150 ^{o}C/phút. Ứng suất nén mẫu Ti55 tương ứng với tốc độ gia nhiệt 75 ^{o}C/phút là lớn nhất, sau đó giảm dần khi tốc độ gia nhiệt tăng. Điều này có thể được giải thích tương tự với trường hợp kích thước lỗ xốp. Khi tốc độ gia nhiệt chậm, các hạt titan xung quanh các hạt NaCl biến dạng dẻo và có xu hướng co lại xung quanh các hạt muối nên các lỗ xốp nhỏ

hơn, cạnh lỗ xốp tròn hơn, liên kết giữa các hạt titan trong mẫu cũng được tăng cường. Khi tốc độ gia nhiệt lớn, các hạt muối chưa kịp khuếch tán hoặc tái phân bố, lỗ xốp lớn, cạnh lỗ xốp sắc và liên kết giữa các hạt trong mẫu cũng yếu hơn. Nên khi tăng tốc độ gia nhiệt, thì ứng suất nén cũng như môn đun đàn hồi của mẫu giảm dần.



Hình 5: Đường cong ứng suất bền nén của các mẫu Ti55 được thiêu kết với các tốc độ gia nhiệt khác nhau

Trên đường cong ứng suất biến dạng, môđun đàn hồi là độ dốc của đường cong ứng suất trong phạm vi tỷ lệ tuyến tính của ứng suất và biến dạng (vùng biến dạng đàn hồi). Kết quả môđun đàn hồi của các mẫu Ti55 tương ứng với các tốc độ gia nhiệt khác nhau được biểu diễn trong Bảng 2.

Bảng 2: Môđun đàn hồi của các mẫu Ti55

Tốc độ gia nhiệt (^{o}C/phút)	Ứng suất nén (MPa)	Môđun đàn hồi (GPa)
75	192	0,481
100	187	0,396
125	182	0,382
150	174	0,360

Từ kết quả trong Bảng 2, ta thấy môđun đàn hồi các mẫu Ti55 trong khoảng 0,360-0,481 GPa khi áp lực ép tăng dần, và ứng suất nén trong khoảng 174-192 MPa. Trong khi môđun đàn hồi và ứng suất nén của xương người lần lượt nằm trong khoảng từ 0,01-30 GPa và 0,2-200 MPa. Các kết quả trong nghiên cứu này cho thấy vật liệu Ti55 được thiêu kết ở nhiệt độ 625 ^{o}C hoàn toàn đáp ứng được yêu cầu ứng dụng trong lĩnh vực cấy ghép mô tế bào xương.

KẾT LUẬN

Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã nghiên cứu ảnh hưởng của áp lực ép đến cấu trúc và hình thái bề mặt, sự phân bố kích thước các lỗ xốp và độ xốp, ứng suất nén của mẫu. Các mẫu thiêu kết ở cùng 625 ^{o}C, áp lực ép 50 MPa, thời gian giữ nhiệt 10 phút với các tốc độ nâng nhiệt khác nhau (75-100 ^{o}C/phút). Kết quả cho thấy độ xốp đều đạt trên 60 %, ứng suất nén và môđun đàn hồi đều phù hợp với xương. Tuy nhiên, với mẫu Ti55 được SPS với tốc độ 100 ^{o}C/phút, có độ xốp cao, đồng thời kích thước lỗ xốp tập trung trong khoảng 200-350 µm là hoàn toàn phù hợp với việc phát triển của các mô tế bào xương. Chúng tôi sẽ tiếp tục nghiên cứu để tối ưu hóa quy trình chế tạo vật liệu titan xốp nhằm ứng dụng vật liệu này trong lĩnh vực cấy ghép xương.

Lời cảm ơn: Công trình này được tài trợ từ nguồn kinh phí Khoa học Công nghệ của Trường Đại học Sư phạm Hà Nội 2 cho Đề tài khoa học, mã số HPU2.2024-UT-02 và sự hỗ trợ các thiết bị nghiên cứu, phân tích của dự án SAHEP, Trường Vật liệu, Đại học Bách khoa Hà Nội.

Tài liệu tham khảo

1. A. Kumar et al., Advanced Materials for Biomedical Applications. Boca Raton: CRC Press (2022).
2. M.S. Asl et al., Mater Chem Phys, 203, 266-273 (2018).
3. S. Mändl et al., Surf Coat Technol, 125, 1-3, 84-88 (2000).
4. N. Lou et al., Metals (Basel), 12, 12 (2022).

INFLUENCE OF HYDROTHERMAL TEMPERATURE ON MORPHOLOGY, STRUCTURE AND OPTICAL PROPERTIES OF CARBON DOTS

Phan Thi Thanh Huyen[1,*], Vu Xuan Doan[1], Phan Thi Lan Huong[2], Le Tuan Tu[3], Van-Duong Dao[4]

[1]Faculty of Electronics and Microelectronics, Academy of Cryptography Techniques,
141 Chien Thang Road, Thanh Liet, Ha Noi
[2]Faculty of Physics & Biophysics, Vietnam Medical Military University, 160 Phung Hung, Ha Noi
[3]Faculty of physics, VNU University of Science, 334 Nguyen Trai, Ha Noi
[4]Phenikaa School of Engineering, Phenikaa University, Ha Noi

*Email: huyenpt174@gmail.com

Abstract:

Control over the structural and optical characteristics of carbon dots (CDs) is critical for advancing their application in optoelectronics and sensing. Here we show that hydrothermal temperature plays a decisive role in governing the morphology, core structure, and emissive behaviour of CDs. By varying the synthesis temperature from 100 °C to 180 °C, we observe a systematic increase in particle size and a transition from amorphous to crystalline carbon cores, as evidenced by transmission electron microscopy. Despite negligible variation in surface functional groups across samples, as revealed by FTIR spectroscopy, optical absorption and emission features are strongly temperature dependent. All CDs exhibit prominent UV absorption centred at ~225 nm, attributed to π-π* transitions, while those synthesized at ≥140 °C display an additional absorption shoulder in the 250-300 nm range, indicative of enhanced conjugation. Photoluminescence measurements show pronounced emission for CDs prepared at 100 °C, likely arising from surface hydroxyl states, which is significantly quenched at elevated temperatures. Our findings demonstrate that hydrothermal temperature serves as a simple yet powerful parameter for tuning the intrinsic and surface-state emissions of CDs, enabling rational design of luminescent nanomaterials with desired optical properties.

Keywords: hydrothermal, carbon dots, structure, morphology.

INTRODUCTION

Carbon dots (CDs), a novel class of carbon-based nanomaterials, have attracted extensive interest since their accidental discovery in 2004 [1]. These quasi-spherical nanoparticles, typically less than 10 nm in size, exhibit unique photophysical and chemical properties owing to their zero-dimensional structure, tunable core-shell architecture, and abundance of surface functional groups [2, 3]. CDs generally consist of a graphitic or amorphous carbon core surrounded by oxygenated or nitrogenated surface moieties, giving rise to properties such as strong photoluminescence, high quantum yield, biocompatibility, low toxicity, and remarkable aqueous solubility [4]. Due to these advantageous features, CDs have found utility in diverse applications including fluorescence sensing, pollutant detection, solar steam generation, antibacterial coatings, and bioimaging [2]. Particularly, their role in heavy metal ion detection and optoelectronics has highlighted the need for scalable, eco-friendly, and tunable synthetic approaches [5, 6].

Among available synthesis routes, the hydrothermal method remains a preferred technique due to its simplicity, cost-effectiveness, and suitability for green chemistry [7]. However, hydrothermal processing often requires elevated temperatures (> 150 °C), and the precise relationship between reaction temperature and CD structure remains underexplored [8]. It is known that the thermal environment governs the degree of graphitization, carbon core formation, and surface functionalization, all of which critically influence the photoluminescence behavior of CDs [9].

In this work, we investigate the structural and optical evolution of CDs synthesized at different hydrothermal temperatures (100 °C, 140 °C, and 180 °C). We provide a comprehensive characterization of their morphology, crystallinity, functional groups, and emission behavior. Our findings demonstrate that temperature serves as a key variable for tuning the emission mechanisms and size distribution of CDs, paving the way for the rational design of high-performance nanomaterials.

EXPERIMENTAL

CDs were synthesized via a one-pot hydrothermal route using glucose, citric acid, glycerol, and ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) as precursors. Specifically, 1 g of glucose, 2 g of citric acid, and 1 g of EDTA were dissolved in a solution of 5 mL glycerol and 10 mL distilled water. The mixture was transferred to a Teflon-lined stainless-steel autoclave and subjected to hydrothermal treatment at 100 °C for 12 hours. After cooling, the solution was centrifuged at 1000 rpm to remove large particles, and the supernatant containing CDs was collected and stored at 4 °C. The synthesis was repeated at 140 °C and 180 °C under otherwise identical conditions. The resulting samples were designated as C100, C140, and C180, corresponding to the synthesis temperatures.

RESULTS AND DISCUSSION

The morphological and structural evolution of the carbon dots (CDs) synthesized at varying hydrothermal temperatures (100 °C, 140 °C, and 180 °C) was first examined by high-resolution transmission electron microscopy (HR-TEM) and selected area electron diffraction (SAED). As shown in Figure 1a, the HR-TEM image of the C100 sample reveals irregular and aggregated nanoparticles with indistinct contrast and no observable lattice fringes, indicating an amorphous structure. The corresponding SAED pattern displays broad and diffuse rings, confirming the lack of long-range crystallinity. This suggests that the relatively low thermal energy at 100 °C is insufficient to initiate carbon atom rearrangement into ordered graphitic domains, resulting in CDs dominated by sp^3-hybridized carbon and surface functional groups.

Upon increasing the synthesis temperature to 140 °C (C140), the HR-TEM image (Figure 1b) shows the appearance of well-defined lattice fringes within individual particles, indicating partial graphitization. The particles are more uniformly dispersed, with improved contrast and shape definition. This trend is further supported by the SAED pattern, which shows sharper diffraction rings with discrete spots, characteristic of polycrystalline graphitic domains. The enhanced structural order observed at this intermediate temperature suggests that the thermal conditions promote partial carbonization, facilitating the transition from an amorphous to a semi-crystalline carbon framework.

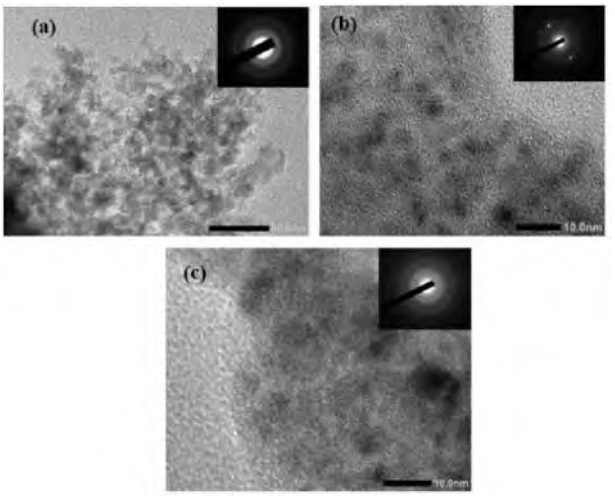


Figure 1: HR-TEM images and corresponding SAED patterns (the inset) of C100 (a), C140 (b), and C180 (c)

Further increasing the hydrothermal temperature to 180 °C leads to a pronounced improvement in crystallinity. The HR-TEM image of C180 (Figure 1c) reveals compact, well-defined particles with continuous and extended lattice fringes. The corresponding SAED pattern shows bright, well-resolved rings and numerous sharp diffraction spots, confirming the formation of highly crystalline or polycrystalline carbon structures. These results demonstrate that the elevated thermal energy at 180 °C effectively drives dehydration, removal of surface functional groups, and rearrangement of carbon atoms into sp^2-hybridized graphitic domains, resulting in a more ordered carbon network.

To assess the effect of temperature on particle size distribution, statistical analysis of HR-TEM images was conducted (Figure 2a-c). The C100 sample displays a broad size distribution ranging from 15 to 20 nm, with a peak centered around 17 nm. This wide distribution reflects uncontrolled nucleation and growth processes at lower temperatures. In contrast, C140 exhibits the narrowest and most uniform size distribution, centered at approximately 4 nm, indicating optimized nucleation and particle stabilization at this temperature. The C180 sample shows slightly larger particles with diameters ranging from 5 to 10 nm, peaking at 7 nm. This increase in size is likely due to enhanced atomic mobility and crystal growth during synthesis [10]. Overall, these results suggest that the hydrothermal temperature not only influences crystallinity but also controls particle nucleation and growth kinetics.

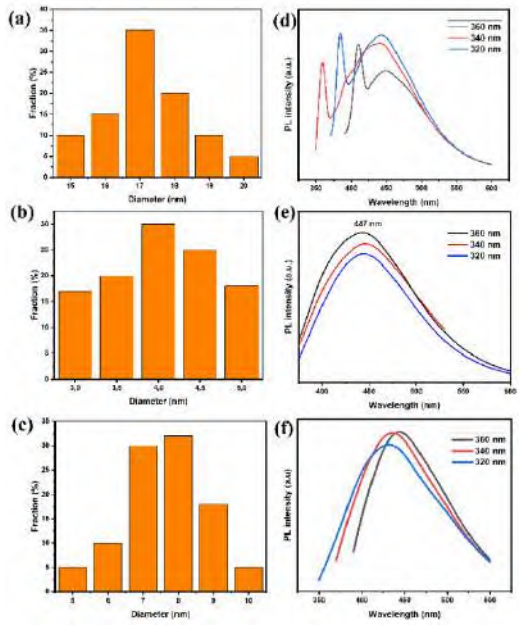


Figure 2: Particle size distribution histograms of C100 (a), C140 (b), and C180 (c). Photoluminescence (PL) emission spectra of C100 (d), C140 (e), and C180 (f) under different excitation wavelengths (320, 340, and 360 nm)

The photoluminescence (PL) behavior of the CDs was further explored under excitation at 320, 340, and 360 nm to evaluate the effect of synthesis temperature on emission properties (Figure 2d-f). The C100 sample exhibits broad, excitation-dependent emission with significant spectral shifts across excitation wavelengths (Figure 2d). This behavior is attributed to a wide distribution of surface defect states and heterogeneity in surface functional groups such as -OH, -COOH, and -NH_2 [11]. These functional groups create localized emissive centers, resulting in trap-state dominated emission with low spectral stability. In contrast, the C140 sample (Figure 2e) shows a narrow and symmetric emission peak centered at approximately 447 nm. The peak position remains largely stable across excitation wavelengths, indicating reduced excitation dependence. This suggests a more homogeneous emissive structure, likely due to the increased graphitization and uniform surface states achieved at this intermediate temperature. Moreover, the PL intensity of C140 is higher than that of C100, reflecting enhanced quantum yield and suppressed non-radiative decay pathways.

The C180 sample exhibits the most pronounced excitation-independent emission behavior (Figure 2f), with all excitation wavelengths producing nearly identical emission profiles centered around 450 nm. This result indicates that the emission is dominated by intrinsic core-state transitions rather than defect-related surface states [2, 12]. Although the emission peak is well-defined, the PL intensity of C180 is slightly lower than that of C140. This decrease may result from over-carbonization or excessive removal of radiative surface groups, leading to a reduction in emissive trap states and potential formation of non-luminescent graphitic domains.

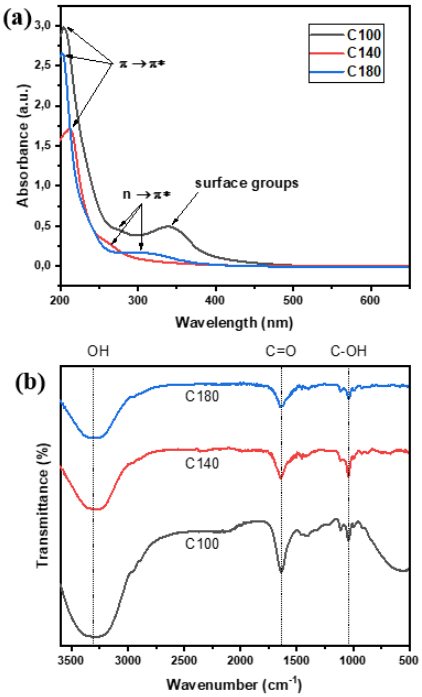


Figure 3: UV-Vis absorption (a) and FTIR spectra (b) of CDs synthesized at different hydrothermal temperatures

To complement the structural and photophysical analyses, UV-Vis absorption and Fourier-transform infrared (FTIR) spectroscopy were used to probe the optical transitions and chemical bonding in the samples (Figure 3a-b). All samples exhibit a prominent absorption peak below 300 nm, corresponding to $\pi \rightarrow \pi^*$ transitions of aromatic sp^2 domains [13]. Notably, the C100 sample shows an additional shoulder between 250-300 nm, typically assigned to $n \rightarrow \pi^*$ transitions involving C=O and C-OH functional groups [14]. The intensity of this shoulder decreases with increasing temperature, indicating a reduction in oxygen-containing surface functionalities. The FTIR spectra further support this interpretation. A broad absorption band in the range of 3200-3500 cm^{-1}, assigned to O-H stretching vibrations, is most intense in C100 and diminishes in C140 and C180, consistent with progressive dehydration [15]. Vibrational bands near 1600 cm^{-1} correspond to C=O and C=C

stretching, while those between 1000-1400 cm^{-1} are attributed to C-O and C-H bending [16]. These peaks become weaker with increasing temperature, confirming the loss of polar groups and enhanced carbon framework ordering. Collectively, these observations demonstrate that hydrothermal temperature drives both chemical de-functionalization and core graphitization, ultimately controlling the emissive behavior and structural integrity of CDs.

CONCLUSION

This study demonstrates that hydrothermal synthesis temperature has a profound impact on the structural, morphological, and optical characteristics of carbon dots. As the temperature increases from 100 °C to 180 °C, CDs undergo a clear transformation from amorphous to crystalline structures, with significant reductions in surface functional groups and a shift in photoluminescence behavior from surface-state to core-state emission. The most uniform particle size distribution and strongest PL intensity were observed for CDs synthesized at 140 °C. These findings highlight the importance of temperature as a simple yet powerful parameter for engineering carbon-based nanomaterials with tailored optical properties for applications in sensing, imaging, and optoelectronics.

Acknowledgement: This work has been supported by Academy of Cryptography Techniques number 07/2025/CS.

References

1. J. Liu et al., ACS Central Science, 6, 12, 2179-2195 (2020).
2. N.M. Hoang et al., J. Environ. Chem. Eng., 13, 5, 117696 (2025).
3. A. Kumar et al., Materials Advances, 4, 18, 3951-3966 (2023).
4. X. Yao et al., Accounts of Chemical Research, 55, 23, 3312-3321 (2022).
5. N.M. Hoang et al., J Fluoresc, 33, 4, 1359-1366 (2023).
6. N.M. Hoang et al., Nha Trang: The 5th International Conference on Advanced Materials and Nanotechnology, 82-85 (2022).
7. H. Shabbir et al., Materials, 14, 24, 7604 (2021).
8. Z. Chen et al., Biochar, 6, 1, 74 (2024).
9. S. Tao et al., Materials Today Chemistry, 6, 13-25 (2017).
10. M.L. Liu et al., Green Chemistry, 21, 3, 449-471 (2019).
11. K. Mishra et al., J. Phys. Chem. C, 126, 40, 16905-16918 (2022).
12. N.M. Hoang et al., Inorganic Chemistry Communications, 148, 110301 (2023).
13. P. Paoprasert et al., IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 378, 1, 012003 (2018).
14. K. Suzuki et al., Scientific Reports, 7, 1, 5469 (2017).
15. S. Setianto et al., Scientific Reports, 14, 1, 1996 (2024).
16. A.B. Siddique et al., Scientific Reports, 8, 1, 9770 (2018).

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VÀ ĐẶC TRƯNG TÍNH CHẤT QUANG - NHIỆT CỦA VẬT LIỆU TỔ HỢP $Fe_{2,75}Gd_{0,25}O_4$/POLYANILINE

Lưu Hữu Nguyên[1,2], Trần Thị Ngọc Nhã[3], Tạ Ngọc Bách[4], Nguyễn Hoài Nam[5], Lê Thế Tâm[6],Phạm Hồng Nam[5,*]

[1]Phòng Thí nghiệm Từ tính và Vật liệu từ, Viện Tiên tiến Khoa học và Công nghệ, Trường Đại học Văn Lang, Số 69/68 Đặng Thùy Trâm, Phường Bình Lợi Trung, Thành phố Hồ Chí Minh
[2]Khoa Công nghệ ứng dụng, Trường Công nghệ Văn Lang, Trường Đại học Văn Lang, Số 69/68 Đặng Thùy Trâm, Phường Bình Lợi Trung, Thành phố Hồ Chí Minh
[3]Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, Số 18 Hoàng Quốc Việt, Nghĩa Đô, Hà Nội
[4]Phòng Vật lý vật liệu từ và siêu dẫn, Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, Số 18 Hoàng Quốc Việt, Nghĩa Đô, Hà Nội
[5]Trung tâm Vật liệu y sinh tiên tiến, Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, Số 18 Hoàng Quốc Việt, Nghĩa Đô, Hà Nội
[6]Viện Công nghệ Hoá sinh - Môi trường, Trường Đại học Vinh, Số 182 Lê Duẩn, Thành Vinh, Nghệ An

*Email: namph.ims@mail.com

Tóm tắt:

Trong nghiên cứu này, cấu trúc tinh thể, tính chất từ và đặc trưng tính chất quang nhiệt của hệ hạt nano tổ hợp $Fe_{2,75}Gd_{0,25}O_4$/polyaniline được khảo sát. Các hạt nano tổ hợp này được chế tạo thành công bằng phương pháp đồng kết tủa. Chúng có cấu trúc tinh thể tương tự với hệ hạt nano từ $Fe_{2,75}Gd_{0,25}O_4$ (kích thước khoảng 8,5 nm và kích thước tinh thể là 8,3249 Å). Mặc dù từ độ bão hòa của hệ hạt nano tổ hợp suy giảm do có sự tồn tại của polyaniline, hiệu suất quang - nhiệt cao của hệ (specific absorption rate, SAR = 376,2 W/g) chứng tỏ chúng có khả năng ứng dụng trong nhiệt trị ung thư.

Từ khóa: $Fe_{2,75}Gd_{0,25}O_4$/polyaniline, quang - nhiệt, laser 808 nm.

GIỚI THIỆU

Nhiệt trị đang là một phương pháp có nhiều kỳ vọng trong điều trị ung thư từ thế kỷ XIX [1]. Trong đó, liệu pháp từ nhiệt trị và quang nhiệt trị đều được quan tâm vì chúng có những ưu thế nhất định trong nhiệt trị ung thư [2, 3]. Gần đây, sự kết hợp quang - từ nhiệt trong điều trị ung thư được đặc biệt quan tâm nhằm tăng cường khả năng ứng dụng [3]. Tuy nhiên, việc tìm kiếm vật liệu phù hợp vẫn là một bài toán mở.

Hạt nano từ (HNNT) Fe_3O_4 không những được đặc biệt quan tâm trong nhiệt từ trị do những đặc tính hấp dẫn [4], mà còn thể hiện khả năng ứng dụng trong quang nhiệt trị [5]. Điều này gợi mở cho việc tìm kiếm vật liệu mới có khả năng kết hợp quang - từ nhiệt trong điều trị ung thư. Đó chính là HNNT Fe_3O_4 hoặc các hệ hạt liên quan đến chúng.

Trong nghiên cứu gần đây, chúng tôi tìm ra hạt nano $Fe_{2,75}Gd_{0,25}O_4$ khả năng sinh nhiệt tốt hơn HNNT Fe_3O_4 nhờ sự thay đổi tính chất từ phù hợp với hiệu ứng nhiệt từ [6]. Vì vậy, trong bài báo này, hệ vật liệu mới $Fe_{2,75}Gd_{0,25}O_4$/Polyaniline được khảo sát đặc tính quang nhiệt nhằm tìm kiếm vật liệu mới cho ứng dụng liên quan đến hiệu ứng quang - từ nhiệt.

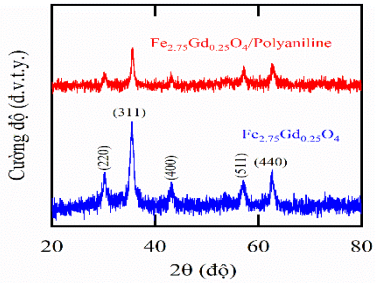
THỰC NGHIỆM

HNNT $Fe_{2,75}Gd_{0,25}O_4$ được tổng hợp bằng phương pháp đồng kết tủa từ các tiền chất ban đầu gồm: $FeCl_3.6H_2O$ (≥ 97 %), $FeCl_2.4H_2O$ (≥ 99 %), $GdCl_3.6H_2O$ (≥ 99 %) của hãng Sigma-Aldrich, NaOH (≥ 97 %) của Trung Quốc. Quy trình chế tạo mẫu được trình bày chi tiết trong công trình [6]. HNNT $Fe_{2,75}Gd_{0,25}O_4$/Polyaniline được tổng hợp như sau: lấy 20mg Polyaniline cho vào trong 5 mL (Dimethyl Sulfoxide - DMSO), khuấy từ trong thời gian 5 giờ; lấy 15 mL chứa 80 mg $Fe_{2,75}Gd_{0,25}O_4$ cho vào dung dịch trên và khuấy từ trong thời gian 3 giờ. Cuối cùng ta thu được 20 mL dung dịch chứa $Fe_{2,75}Gd_{0,25}O_4$/Polyaniline với nồng độ 5 mg/mL.

Các đặc trưng cấu trúc của các mẫu được khảo sát bằng cách sử dụng thiết bị nhiễu xạ tia X (XRD) (Bruker D8-Advance instrument), với bức xạ Cu - Kα với bước sóng λ = 1,5406 Å. Kích thước của

mẫu được quan sát bằng kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường-FESEM (Hitachi S-4800). Thành phần của các mẫu được xác định bằng quang phổ tia X (EDX) trên thiết bị Hitachi S-4800. Tính chất từ của các mẫu được khảo sát bằng trên thiết bị từ kế mẫu rung (Vibrating Sample Magnetometer, VSM) tại nhiệt độ phòng với cường độ từ trường thay đổi từ -11 kOe đến 11 kOe. Đặc trưng quang nhiệt bằng cách sử dụng hệ laser (LSR808NL-2W-FC, bước sóng 808 nm với công suất 0,3 W/cm^2). Nhiệt độ của mẫu được đo bằng nhiệt kế điện trở platinum (PT100 sensor).

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN



Hình 1: Giãn đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu

XRD của các hệ mẫu $Fe_{2,75}Gd_{0,25}O_4$ và $Fe_{2,75}Gd_{0,25}O_4$/Polyaniline (Hình 1) cho thấy các đỉnh nhiễu xạ tương ứng với mặt phẳng mạng (220), (311), (400), (422) và (511) đặc trưng cho pha ferrite và đều khớp với thẻ chuẩn của vật liệu Fe_3O_4 (JCPDS: 85-1436 [6]). Vậy, hai mẫu đều tồn tại đơn pha tinh thể của hệ Fe_3O_4.

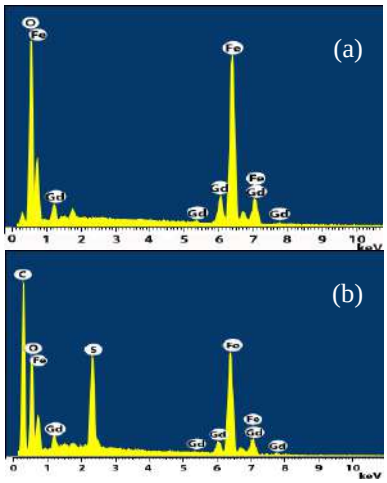
Bảng 1: Các thông số cấu trúc của hai mẫu

	D_{XRD} (nm)	a (Å)	ρ (g/cm^3)
$Fe_{2,75}Gd_{0,25}O_4$	8,5	8,3824	5,804
$Fe_{2,75}Gd_{0,25}O_4$ /Polyaniline	8,8	8,3551	5,861

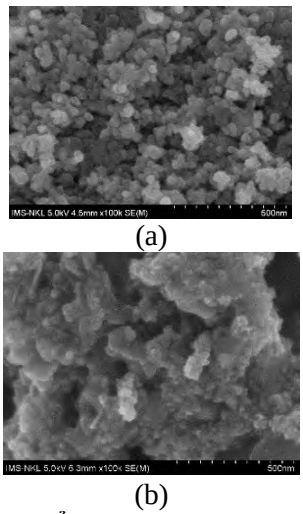
Hệ $Fe_{2,75}Gd_{0,25}O_4$/Polyaniline có các đỉnh đặc trưng với cường độ nhỏ hơn các đỉnh tương ứng của hệ $Fe_{2,75}Gd_{0,25}O_4$, dẫn đến sự khác biệt về các thông số cấu trúc: kích thước tinh thể (D_{XRD}), hằng số mạng (a), khối lượng riêng (ρ) (được xác định dựa các công thức Scherrer [7]).

Bảng 1 cho thấy sự suy giảm về hằng số mạng và sự tăng về kích thước và khối lượng riêng của mẫu $Fe_{2,75}Gd_{0,25}O_4$/Polyaniline đối với mẫu $Fe_{2,75}Gd_{0,25}O_4$. Theo quy trình chế tạo, các thông số cấu trúc của hai hệ đáng lý không có sự khác biệt, đặc biệt về kích thước. Tuy nhiên, sự sai khác giữa hai mẫu khoảng 13,3 %, điều này cho thấy Polyaniline có thể gây nhiễu đối với XRD của mẫu $Fe_{2,75}Gd_{0,25}O_4$/Polyaniline, dẫn đến sự không chính xác về kích thước hạt. Do đó, kích thước còn được xác định bằng cách khác ở phần tiếp theo.

Phổ EDX cũng được sử dụng để minh chứng cho sự có mặt của Polyaniline trong mẫu tổ hợp. Hình 2 (a) cho thấy sự tồn tại của các nguyên tố Fe, O và Gd trong mẫu $Fe_{2,75}Gd_{0,25}O_4$ và các nguyên tố Fe, O, Gd và C, S được phát hiện trong mẫu $Fe_{2,75}Gd_{0,25}O_4$/Polyaniline. Kết hợp với dữ liệu XRD, các hệ hạt nano $Fe_{2,75}Gd_{0,25}O_4$ và $Fe_{2,75}Gd_{0,25}O_4$/Polyaniline đã được chế tạo thành công.



Hình 2: Phổ EDX của các mẫu



Hình 3: Ảnh FESEM của hai mẫu

Tiếp theo, Hình 3(a) cho thấy kích thước trung bình khoảng 15 nm và thể hiện rõ các biên hạt của mẫu $Fe_{2,75}Gd_{0,25}O_4$. Hình 3(b) cho thấy hình thái bề mặt có sự thay đổi khi hạt nano $Fe_{2,75}Gd_{0,25}O_4$ được tổ

hợp với Polyaniline. Các hạt nano $Fe_{2,75}Gd_{0,25}O_4$ xuất hiện trên bề mặt Polyaniline. Kích thước hạt $Fe_{2,75}Gd_{0,25}O_4$ gần như không đổi so với khi chưa tổ hợp với Polyaniline.

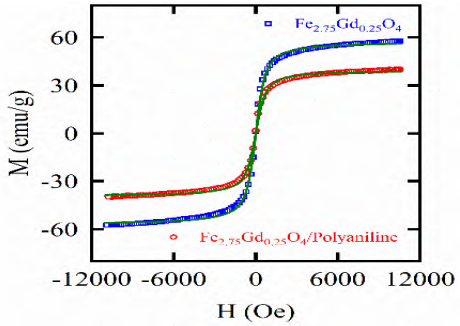
Dữ liệu đường cong từ trễ $M(H)$ (Hình 4) của hai mẫu được làm khớp theo hàm Langevin (phương trình (1) [8]) để xác định giá trị từ độ bão hòa (M_S), momem từ (μ), nồng độ hạt từ (N) và kích thước hạt (D_L). Các giá trị này được thể hiện ở Bảng 2.

$$M = M_S\left[coth\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right) - \frac{k_B T}{\mu H}\right] \quad (1)$$

trong đó: k_B là hằng số Boltzman, $M_S = N\mu$.

Bảng 2: Các thông số cấu trúc của hai mẫu

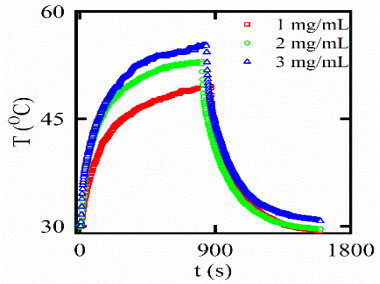
	$Fe_{2,75}Gd_{0,25}O_4$	$Fe_{2,75}Gd_{0,25}O_4$ /Polyaniline
M_S (emu/g)	57,4	39,7
μ (μ_B)	$1,6\times10^{-16}$	$1,5\times10^{-16}$
N (number/cm^3)	$1,9\times10^{18}$	$1,4\times10^{18}$
D_L (nm)	10,2	10,9



Hình 4: Đường cong $M(H)$

Từ độ bão hòa của hai mẫu $Fe_{2,75}Gd_{0,25}O_4$ và $Fe_{2,75}Gd_{0,25}O_4$/Polyaniline lần lượt là 57,4 emu/g và 39,7 emu/g. Sự suy giảm từ độ bão hòa của mẫu tổ hợp là do sự xuất hiện của vật liệu không từ tính trong mẫu (Polyaniline). Kết quả hoàn toàn phù hợp với nghiên cứu trước đây [9]. Bảng 2 cho thấy các HNNT $Fe_{2,75}Gd_{0,25}O_4$ trong mẫu tổ hợp có momen từ $1,5\times10^{-16}$ μ_B, xấp xỉ bằng giá trị tương ứng của HNNT $Fe_{2,75}Gd_{0,25}O_4$ (trước khi tổ hợp). Điều này cho thấy, quá trình tổng hợp vẫn đảm bảo tính chất từ của hạt nano. Từ độ bão hòa suy giảm là do nồng độ HNNT trong mẫu tổ hợp ($1,4\times10^{18}$) suy giảm so với mẫu ban đầu ($1,9\times10^{18}$). Một điều thú vị khác, kích thước hạt D_L của hai mẫu lần lượt là 10,3 nm và 10,9 nm. Điều này cho thấy kích thước của HNNT $Fe_{2,75}Gd_{0,25}O_4$ gần như không thay đổi, hoàn toàn phù hợp với ảnh FESEM của chúng.

Khả năng hấp thụ quang năng của HNNT $Fe_{2,75}Gd_{0,25}O_4$/polyaniline được đánh giá thông qua thực nghiệm đốt nóng bằng cách chiếu xạ tia laser có bước sóng 808 nm (Hình 5).



Hình 5: Thực nghiệm đốt nóng

Để hiểu rõ khả năng ứng dụng của mẫu tổ hợp trong nhiệt trị, chúng tôi tiến hành đánh giá các thông số liên quan đến hiệu ứng quang nhiệt của vật liệu này. Khi hệ vật liệu được phân tán trong nước và được chiếu xạ bởi laser có công suất P, tổng năng lượng cân bằng trong mẫu bao gồm:

$$Q_{\text{vật liệu}} + Q_{\text{nước}} - Q_{\text{tỏa}} = \sum m_i C \frac{dT}{dt} \quad (2)$$

trong đó: $Q_{\text{vật liệu}}$ và $Q_{\text{nước}}$ là nhiệt lượng sinh ra từ vật liệu và nước dưới tác dụng của laser, $Q_{\text{tỏa}}$ là nhiệt lượng tỏa ra môi trường, m_i là khối lượng, và C là nhiệt dung.

Khi được chiếu xạ bởi laser thì nhiệt độ của hệ tăng nhanh và có xu hướng bão hòa sau 800 s (Hình 5). Dữ liệu này được dùng để xác định tỷ lệ hấp thụ riêng của mẫu (Specific Absorption Rate, SAR) [6] ứng với 3 nồng độ: 1 mg/mL, 2 mg/mL và 3 mg/mL. Giá trị SAR là 376,2 W/g; 224,7 W/g và 203,4 W/g tương ứng với nồng độ 1 mg/mL, 2 mg/mL và 3 mg/mL. Kết quả này cho thấy mẫu tổ hợp có khả năng ứng dụng trong nhiệt trị, đặc biệt là ở nồng độ thấp.

Khi tắt laser, $Q_{\text{vật liệu}} = Q_{\text{nước}} = 0$. Khi đó, phương trình (2) trở thành:

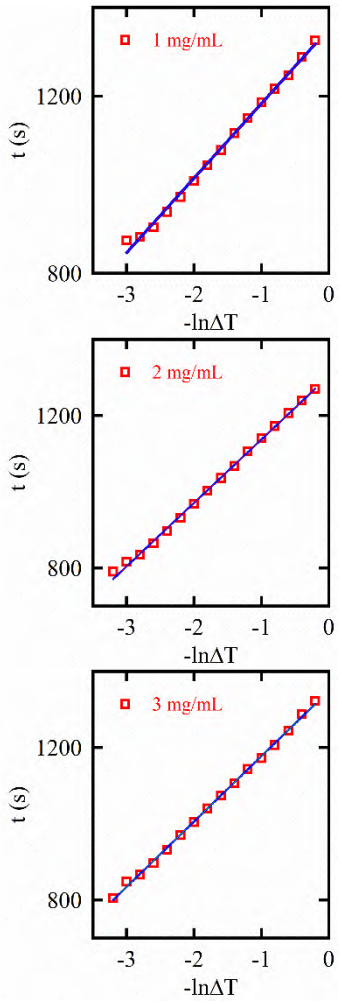
$$-Q_{\text{tỏa}} = \sum m_i C \frac{dT}{dt}$$

$$-hs\left(T - T_{\text{môi trường}}\right) = \sum m_i C \frac{dT}{dt} \quad (3)$$

trong đó: h là hệ số truyền nhiệt và s là diện tích bề mặt của bình chứa. Từ phương trình (3), ta có thể xác định được sự thay đổi hằng số thời gian

τ_0 ($= \frac{\sum m_i C}{hs}$) cho quá trình truyền nhiệt của dung dịch:

$$t = -\tau_0 \ln\left(T - T_{\text{môi trường}}\right) + b \quad (4)$$



Hình 6: Đồ thị t(lnΔT)

Hình 6 trình bày mối liên hệ giữa thời gian t và $\ln\left(T - T_{\text{môi trường}}\right)$ để xác định giá trị τ_0. Giá trị τ_0 là 168,2 s, 166,5 s và 171,5 s ứng với nồng độ 1 mg/mL, 2 mg/mL và 3 mg/mL. Kết quả này cho thấy ở nồng độ 2 mg/mL, khả năng truyền nhiệt của mẫu tổ hợp tốt nhất. Tuy nhiên, nếu xét thêm yếu tố nồng độ thì nồng độ 1 mg/mL phù hợp hơn cho ứng

$$t = -\frac{\ln\left(T - T_{\text{môi trường}}\right)}{hs} \sum m_i C + b$$

dụng nhiệt trị. Điều này hoàn toàn phù hợp với kết quả SAR, giá trị SAR lớn nhất ứng với nồng độ 1 mg/mL.

KẾT LUẬN

Hạt nano $Fe_{2,75}Gd_{0,25}O_4$/polyaniline được tổng hợp thành công với kích thước cỡ 10 nm. Mặc dù từ độ bão hòa suy giảm (do nồng độ hạt suy giảm) nhưng moment từ của hạt nano $Fe_{2,75}Gd_{0,25}O_4$ không thay đổi. Đặc biệt, hệ hạt nano này có khả năng ứng dụng trong quang nhiệt trị với SAR cao (376,2 W/g) ở nồng độ 1 mg/mL.

Lời cảm ơn: Công trình này được hỗ trợ về kinh phí từ Quỹ Phát triển Khoa học và Công nghệ Quốc gia (NAFOSTED) với đề tài mã số: 103.02-2023.29.

Tài liệu tham khảo

1. S.K. Sharma et al., Nano Today, 29, 100795 (2019).
2. A. Espinosa et al., ACS Nano, 10, 2436-2446 (2016).
3. D.L. Pawara et al., Int. J. Biol. Macromol., 319, 145499 (2025).
4. K.K. Kefeni et al., Mater. Sci. Eng. C, 107, 110314(19) (2020).
5. M.E. Sadat et al., Appl. Phys. Lett., 105, 091903 (2014).
6. L.H. Nguyen et al., J. Alloys Compd., 968, 172205 (2023).
7. P.T. Phong et al., J. Magn. Magn. Mater., 428, 36-42 (2017).
8. L.H. Nguyen et al., J. Magn. Magn. Mater., 628, 173200 (2025).
9. C. Yu et al., ACS Appl. Polym. Mater., 2, 4289-4305 (2020).

TỔNG HỢP THỦY NHIỆT VI SÓNG CẤU TRÚC NANO OXIT SPINEL $Zn_{0,5}Mn_{0,5}Co_2O_4$ CHO ỨNG DỤNG ĐIỆN HÓA

Vũ Thị Hương Mai[1,2,*], Nguyễn Ngọc Huyền[1], Lê Thanh Liêm[1,3], Lê Anh Tuấn[1] , Ngô Xuân Đinh[1]

[1]Viện Nghiên cứu Nano, Trường Kỹ thuật Phenikaa, Đại học Phenikaa, Nguyễn Trác, Dương Nội, Hà Nội
[2]Khoa Khoa học và Kỹ thuật Vật liệu, Trường Kỹ thuật Phenikaa, Đại học Phenikaa, Nguyễn Trác, Dương Nội, Hà Nội
[3]Viện Kỹ thuật Phòng không - Không quân, Hoàng Văn Thái, Phương Liệt, Hà Nội

[*]Email: mai.vuthihuong@phenikaa-uni.edu.vn

Tóm tắt:

Trong nghiên cứu này, cấu trúc nano $Zn_{0,5}Mn_{0,5}Co_2O_4$ (MZCO) được tổng hợp thành công bằng phương pháp thủy nhiệt hỗ trợ vi sóng. Các phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD), kính hiển vi điện tử quét (SEM), phổ tán xạ Raman, phương pháp quét thế vòng tuần hoàn (CV) và phương pháp đo phổ tổng trở điện hóa (EIS) được sử dụng để khảo sát đặc điểm hình thái, cấu trúc và đặc trưng điện hóa của mẫu MZCO. Kết quả phân tích vi cấu trúc cho thấy mẫu MZCO hình thành cấu trúc tinh thể dạng lập phương spinel với các cation Zn^{2+}/Mn^{2+} phân bố tại vị trí tứ diện (8a), cation Co^{3+} phân bố tại vị trí bát diện (16d). Mẫu MZCO đã chế tạo gồm các hạt nano đồng nhất với kích thước vào khoảng 40 nm có xu hướng lắp ráp thành cấu trúc dạng thanh. Kết quả thử nghiệm ứng dụng cho thấy cấu trúc nano MZCO thể hiện khả năng cải thiện hiệu quả đáp ứng điện hóa của điện cực in lưới carbon (SPE). Sự thay thế ion một phần cation Zn^{2+} bằng cation Mn^{2+} tạo ra sự thay đổi cấu trúc điện tử của vật liệu bán dẫn spinel và cung cấp thêm các vị trí hoạt động cho các phản ứng oxi hóa khử dẫn tới sự tăng cường hiệu suất cảm biến điện hóa dựa trên điện cực SPE.

Từ khóa: $Zn_{0,5}Mn_{0,5}Co_2O_4$, spinel oxit, cảm biến điện hóa, thủy nhiệt, vi sóng.

GIỚI THIỆU

Trong những năm gần đây, các oxit kim loại chuyển tiếp có cấu trúc spinel đã thu hút được sự quan tâm của các nhà khoa học và công nghệ trong và ngoài nước bởi khả năng oxy hóa khử vượt trội, hiệu quả về chi phí, độc tính thấp và độ ổn định [1]. Oxit spinel được biết đến là một hợp chất vô cơ với cấu trúc tinh thể spinel, có công thức tổng quát AB_2O_4. Trong đó, A và B đại diện cho các cation, thường mang điện tích lần lượt là 2+ và 3+, phân bố tại các vị trí tứ diện và bát diện trong cấu trúc tinh thể, tạo ra một mạng tinh thể với cấu trúc điện tử đặc biệt [2]. Trong số các oxit thuộc loại spinel, các hợp chất cobaltite spinel (MCo_2O_4, bao gồm các cation M^{2+} và Co^{3+}, trong đó M = Mn, Zn) được đánh giá cao nhờ tiềm năng ứng dụng vượt trội trong lĩnh vực xúc tác và dễ dàng thay thế các cation (Zn^{2+}/Mn^{2+}) tại các vị trí tứ diện, tạo ra nhiều cặp oxy hóa khử và tăng cường khả năng truyền electron và khả năng khuếch đại tín hiệu nhằm cải thiện hiệu suất điện hóa [3].

Phương pháp thủy nhiệt hỗ trợ vi sóng là kỹ thuật tiên tiến được sử dụng để tổng hợp vật liệu dựa trên nguyên lý cơ bản của phương pháp thủy nhiệt kết hợp với cơ chế gia nhiệt bằng sóng vi ba. Phương pháp thủy nhiệt vi sóng mang lại nhiều ưu điểm nổi bật nhờ khả năng gia nhiệt nhanh, phân bố nhiệt đồng đều trong bình phản ứng tạo điều kiện thuận lợi cho việc kiểm soát phân bố kích thước và hình thái cấu trúc của hạt nano, đồng thời rút ngắn thời gian tổng hợp mẫu so với phương pháp thủy nhiệt truyền thống [4].

Hiện nay, kỹ thuật cảm biến điện hóa dựa trên điện cực in lưới carbon (SPE) được sử dụng rộng rãi do chi phí thấp và thân thiện với môi trường. Tuy nhiên, nhược điểm của điện cực SPE thương mại là hiệu suất điện hóa không cao và không ổn định [5]. Vì vậy, các cấu trúc vật liệu nano spinel oxit được sử dụng để biến tính điện cực SPE nhằm cải thiện hiệu suất cảm biến điện hóa.

Trong báo cáo này, chúng tôi tổng hợp vật liệu nano $Zn_{0,5}Mn_{0,5}Co_2O_4$ bằng phương pháp thủy nhiệt có hỗ trợ bởi sóng vi ba. Đặc điểm hình thành, cấu trúc đáp ứng điện hóa của các ion kim loại nặng và một số phân tử sinh học đã được thử nghiệm và đánh giá bởi các kỹ thuật quét thế vòng tuần hoàn (CV) và kỹ thuật quét thế xung vi sai (DPV).

THỰC NGHIỆM

Hóa chất

Các hóa chất bao gồm: $Co(NO_3)_2.6H_2O$, (98,5 %), $MnCl_2.4H_2O$, $(NH_2)_2CO$ (99 %), $Zn(NO_3)_2.6H_2O$, (99 %). Các hóa chất trong thí nghiệm phân tích

điện hóa bao gồm: $K_3[Fe(CN)_6]$ (99,5 %) và $K_4[Fe(CN)_6]$ (99,5 %, Trung Quốc), $Pb(NO_3)_2$ (thuốc thử ACS ≥ 99 %), $Cd(NO_3)_2.4H_2O$ (> 99,9 % Sigma Aldrich), dopamine (≥ 98 %, Trung Quốc), $C_5H_4N_4O_3$ (≥ 99 %, Sigma Aldrich). Tất cả các hóa chất được sử dụng trực tiếp, không thêm bất kỳ bước xử lý nào.

Tổng hợp vật liệu nano $Zn_{0,5}Mn_{0,5}Co_2O_4$

Vật liệu được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt có hỗ trợ vi sóng. Đầu tiên, nhỏ từ từ 50ml dung dịch hỗn hợp các tiền chất $Co(NO_3)_2.6H_2O$, $Zn(NO_3)_2.6H_2O$, $MnCl_2.4H_2O$ vào 250 mL dung dịch $CO(NH_2)_2$ rồi khuấy đều trong thời gian 20 phút. Dung dịch hỗn hợp đồng nhất sau đó được đưa vào bình thủy nhiệt hỗ trợ vi sóng và tiến hành thủy nhiệt ở điều kiện nhiệt độ 140 ^oC với thời gian phản ứng 20 phút. Phản ứng kết thúc, để nguội ở nhiệt độ phòng rồi sau đó tiến hành ly tâm lọc rửa để thu được kết tủa và sấy ở nhiệt độ 80 ^oC. Tiếp tục nung ủ mẫu vừa thu được ở nhiệt độ 400 ^oC trong 2 h để thu được sản phẩm cuối.

Nghiên cứu tính chất và đặc trưng điện hóa

Cấu trúc tinh thể của mẫu được phân tích bằng kỹ thuật nhiễu xạ tia X sử dụng thiết bị Bruker D5005 với bước sóng bức xạ Cu Kα (λ = 0,154056 nm). Hình thái bề mặt của mẫu đã chuẩn bị được quan sát bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM).

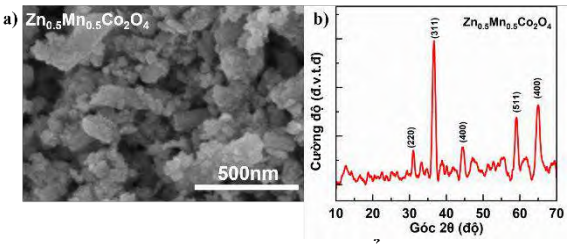
Đối với việc biến điện cực, đầu tiên, làm sạch các điện cực carbon in lưới (SPE) bằng etanol và nước khử ion, sau đó sấy khô ở nhiệt độ phòng. Sau đó, dung dịch vật liệu nano được đồng nhất với nồng độ 1 mg/ml rồi nhỏ 6 µl lên bề mặt làm việc của điện cực SPE. Sấy khô điện cực biến tính ở nhiệt độ 40^oC trong 2 giờ và bảo quản để sử dụng cho các thí nghiệm điện hóa.

Các thí nghiệm điện hóa được đo trên thiết bị Palmsen4 (NEB – Đại học Phenikaa) sử dụng phần mềm PS Strace 5.9. Thí nghiệm nghiên cứu tính chất điện hóa của điện cực trần và điện cực biến tính sử dụng phép đo quét thế vòng tuần hoàn (CV) trong dung dịch KCl (0,1 M) chưa 5 mM Ferrocyanide/Ferricyanide; ii) Nghiên cứu đáp ứng điện hóa của các ion kim loại nặng gây ô nhiễm và một số phần tử sinh học bằng các phép đo CV và phép đo quét thế xung vi sai (DPV). Các dữ liệu sau khi đo được xử lý và phân tích bằng phần mềm Origin 8.0.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Đặc điểm hình thái cấu trúc của mẫu $Zn_{0,5}Mn_{0,5}Co_2O_4$

Đặc điểm hình thái của mẫu MZCO được quan sát thông qua hình ảnh SEM như mô tả trên Hình 1a. Kết quả quan sát được cho thấy mẫu MZCO gồm các hạt hình cầu đồng nhất với kích thước vào khoảng 40 nm có xu hướng kết tụ, lắp ráp thành cấu trúc dạng thanh nano. Nhờ đặc điểm cấu trúc này, lớp biến tính vật liệu nano có thể cung cấp các kênh dẫn khuếch tán tạo điều kiện cho quá trình truyền khối hiệu quả, tăng khả năng hấp thụ ion hoặc các chất oxy hóa khử, nhờ đó giúp cải thiện hiệu suất điện hóa.



Hình 1: a) Hình ảnh SEM và b) phổ XRD của vật liệu $Zn_{0,5}Mn_{0,5}Co_2O_4$

Cấu trúc tinh thể của vật liệu được nghiên cứu bằng phương pháp nhiễu xạ tia X. Giản đồ nhiễu xạ được mô tả như Hình 1b. Kết quả thu được cho thấy có các đỉnh góc 2θ rõ nét tại các vị trí 31^o, 36,6^o, 44,5^o, 59^o, 64,9^o tương ứng với các mặt phẳng nhiễu xạ (220), (311), (400), (511) và (440) , đặc trưng của cho cấu trúc pha spinel tinh thể lập phương, phù hợp với cấu trúc pha của kẽm $ZnCo_2O_4$ [6] và $MnCo_2O_4$ [7]. Không quan sát thấy các đỉnh nhiễu xạ của bất kỳ pha tinh thể khác trong giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu, điều này cho thấy mẫu MZCO đã tổng hợp là đơn pha. Kết quả phân tích cấu trúc và hình thái chỉ ra ra rằng vật liệu $Mn_{0,5}Zn_{0,5}Co_2O_4$ với cấu trúc nano đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp thủy nhiệt vi sóng.

Cơ chế hình thành cấu trúc nano bằng phương pháp thủy nhiệt hỗ trợ vi sóng

Cơ chế hình thành cấu trúc nano $Zn_{0,5}Mn_{0,5}Co_2O_4$ dưới tác động của sóng vi ba diễn ra theo sơ đồ minh họa Hình 2 dưới đây. Đầu tiên, các tiền chất được hòa tan tạo ra các ion kim loại Zn^{2+}, Mn^{2+}, Co^{3+} đồng thời urea bị phân hủy tạo ra ion amoni và cacbonat (1). Các ion này kết hợp với các ion kim loại để tạo ra các muối cacbonat tương ứng theo các phương trình phản ứng dưới đây. Cơ chế hình thành vật liệu được mô tả theo các phương trình phản ứng hóa học dưới đây [8], [9]:

$$CO(NH_2)_2 + 2H_2O \xrightarrow{t^o} 2NH_4^+ + CO_3^{2-} \quad (1)$$

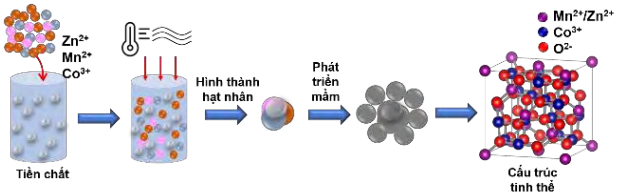
$$xMn^{2+} + (1-x)\,Zn^{2+} + 2Co^{2+} + 3CO_3^{2-}$$

$$\rightarrow Mn_xZn_{1-x}Co_2(CO_3)_3 \text{ với } x = 0,5 \quad (2)$$

$$Mn_xZn_{1-x}Co_2(CO_3)_3 + 1/2O_2$$

$$\rightarrow Mn_xZn_{1-x}Co_2O_4 + 3CO_2 \text{ với } x = 0,5 \quad (3)$$

Sau khi nung ủ ở 400 °C, CO_2 dư được giải phóng và dẫn đến sự hình thành hợp chất spinel $Mn_{0,5}Zn_{0,5}Co_2O_4$, các ion amoni tiếp tục được giải phóng dưới dạng amoniac và hơi nước trong suốt quá trình này. Do đó, urê đóng vai trò quan trọng trong quá trình hình thành hợp chất và điều chỉnh cấu trúc nano, hướng phát triển của các thanh nano thông qua sự ổn định và định hướng tiền chất muối kim loại [8].



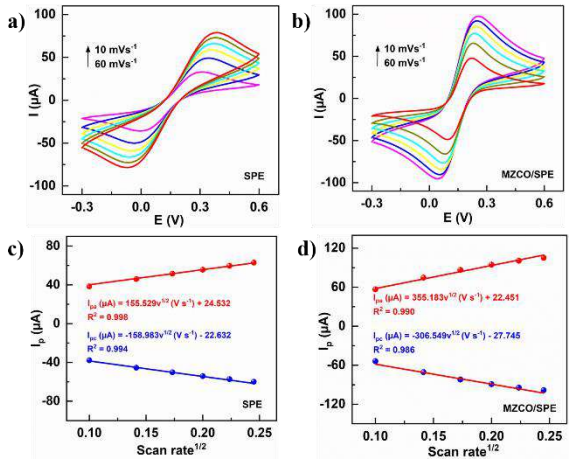
Hình 2: Cơ chế hình thành cấu trúc nano $Zn_{0,5}Mn_{0,5}Co_2O_4$ dưới tác động của sóng vi ba

Nghiên cứu tính chất điện hóa của mẫu $Zn_{0,5}Mn_{0,5}Co_2O_4$

Các tính chất điện hóa của điện cực biến tính vật liệu nano MZCO/SPE đã được nghiên cứu bằng các kỹ thuật CV trong dung dịch đầu dò oxy hóa khử chuẩn KCl (0,1 M) chứa 5 mM $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$. Đường cong CV của điện cực trần SPE và điện cực biến tính MZCO/SPE ở cùng điều kiện với các tốc độ quét khác nhau (10-60 mVs^{-1}) được thể hiện trong hình dưới đây (Hình 3a, 3b). Như có thể thấy, các đường cong CV đều thể hiện một cặp đỉnh oxy hóa - khử được xác định rõ, tương ứng với sự chuyển electron của ferrocyanide ($K_4[Fe(CN)_6]$) thuận nghịch thành ferricyanide ($K_3[Fe(CN)_6]$) và ngược lại. Khi tốc độ quét tăng lên thì cường độ dòng điện đỉnh cực đại cũng tăng theo mối quan hệ tuyến tính. Biểu đồ hiệu chuẩn dòng điện cực đại so với căn bậc hai của tốc độ quét (Hình 3c, 3d).

Sự phụ thuộc tuyến tính giữa dòng điện cực đại và căn bậc hai của tốc độ quét cho thấy phản ứng oxy hóa khử tại điện cực trần và điện cực biến tính là một quá trình được kiểm soát bởi sự khuếch tán.

Để đánh giá thêm sự tăng cường cường độ dòng điện vai trò của cấu trúc nano MZCO, giá trị diện tích bề mặt hoạt động điện hóa (EASA) phản ánh tổng diện tích hoạt động điện hóa có thể được ước tính dựa trên phương trình Randles–Sevick: $I_p = 2,69\times10^5\times n^{3/2}\times D^{1/2}\times A\times C\times v^{1/2}$, trong đó Ip: là cường độ dòng cực đại (A), n: là số electron chuyển giao, A: là diện tích bề mặt hoạt động điện hóa của điện cực (cm^2), D: là hệ số khuếch tán ($cm^2\ s^{-1}$), C: là nồng độ chất điện hóa ($mol\ L^{-1}$), v: là tốc độ quét (Vs^{-1}). Diện tích bề mặt hoạt động điện hóa A được tính toán dựa trên phương trình Randles–Sevick của điện cực MZCO/SPE là 0,103 cm^2 cao gấp 2,5 lần so với điện cực SPE (0,045 cm^2).

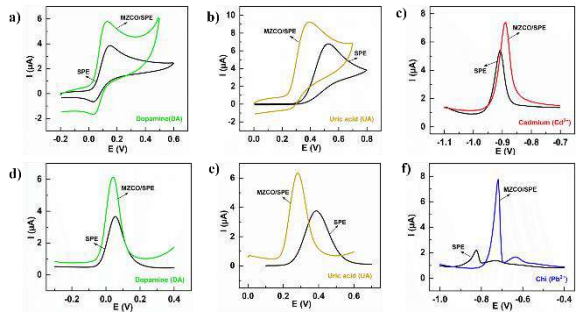


Hình 3: (a, b) Đường cong CV trong dung dịch $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN_6)]$ 5 mM chứa KCl 0,1 M ở các tốc độ quét khác nhau (10-60mVs^{-1})của điện cực SPE và điện cực MZCO/SPE và (c, d) biểu đồ hiệu chuẩn cường độ cực đại so với căn bậc hai của tốc độ quét tương ứng

Nghiên cứu đáp ứng điện hóa của các ion kim loại gây ô nhiễm và một số phân tử sinh học

Phép đo CV và DPV được thực hiện nhằm đánh giá đáp ứng điện hóa của điện cực biến tính vật liệu nano đối với các chất phân tích được trình bày dưới đây: dopamine (DA) (Hình 5a, d), uric acid (UA) (Hình 5b, e), cadmium (Cd^{2+}) (Hình 5c) và chì (Pb^{2+}) (Hình 5f). Kết quả cho thấy rằng, đối với điện cực biến tính vật liệu cấu trúc nano MZCO/SPE, cường độ tín hiệu phát hiện các chất phân tích đều cao hơn so với điện cực trần SPE. Cụ thể đối với dopamine, đáp ứng DPV của điện cực MZCO/SPE là 5,251 µA cao hơn 1,7 lần so với điện cực SPE là 3.201 µA; đối với uric acid, đáp ứng DPV của điện cực MZCO/SPE là 5,879 µA cao hơn 1,6 lần so với điện cực SPE là 3,658 µA; đối với Cd^{2+}, đáp ứng DPV của điện cực MZCO/SPE là 6,256 µA cao gấp 1,5 lần so với điện cực SPE là 3,324 µA; và đối với Pb^{2+}, đáp ứng

DPV của điện cực MZCO/SPE là 6,626 µA cao gấp 6,2 lần so với điện cực SPE là 1,064 µA. Việc sử dụng điện cực biến tính vật liệu nano có cấu trúc spinel oxit tạo ra bề mặt hoạt động lớn và khả năng hấp thụ các ion, làm tăng hiệu quả truyền electron và khuếch đại tín hiệu điện hóa. Do đó, hiệu suất cảm biến điện hóa được cải thiện hơn so với điện cực SPE.



Hình 5: Đường cong CV (a, b, d, e) và DPV (c, f) của các chất phân tích được ghi trên các điện cực SPE trần và điện cực biến tính MZCO/SPE

KẾT LUẬN

Trong nghiên cứu này, vật liệu $Zn_{0,5}Mn_{0,5}Co_2O_4$ đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp thủy nhiệt hỗ trợ vi sóng. Kết quả cho thấy các hạt nano có xu hướng kết tụ lại thành đám, hình thành cấu trúc xốp, cung cấp một số lượng lớn các vị trí hoạt động cho quá trình trao đổi oxy hóa - khử, tăng cường đáng kể hiệu suất cảm biến điện hóa. Việc thay thế một phần ion cation Zn^{2+} bằng cation Mn^{2+} không chỉ làm thay đổi cấu trúc điện tử của vật liệu bán dẫn spinel, mà còn tạo thêm các vị trí hoạt động cho các phản ứng oxi hóa khử. Điều này góp phần cải thiện đáng kể hiệu suất của cảm biến điện hóa dựa trên điện cực SPE.

Lời cảm ơn: Công trình này được thực hiện với sự hỗ trợ về các phép đo thực nghiệm của phòng thí nghiệm nhóm nghiên cứu mạnh NEB-Lab (Đại học Phenikaa).

Tài liệu tham khảo

1. M. Pathak et al., J. Energy Storage, 73, 108881 (2023).
2. M. Karthika et al., E3S Web Conf., 453, 01058 (2023).
3. J.M. Gonçalves et al., J. Mater. Chem. C, 9, 25, 7852–7887 (2021).
4. G. Yang et al., Mater., 12, 7, 1177 (2019).
5. A. Rubino et al., Talanta Open, 7, 100203 (2023).
6. N.N. Huyen et al., J. Food Compos. Anal., 134, 4, 106493 (2024).
7. B. Saravanakumar et al., Mater. Sci. Energy Technol., 2, 1, 130–138 (2019).
8. M. Haripriya et al., Ionics (Kiel)., 27, 1, 325–337 (2021).
9. T.H. Dolla et al., RSC Adv., 8, 70, 39837–39848 (2018).

INVESTIGATION OF AMMONIUM ADSORPTION AND SLOW RELEASE OF SILICA NANOPARTICLES FROM RENEWABLE SOURSE AS NUTRIENT CARRIERS TO SOIL

Nguyen Van Thin[1], Mai Thi Lan[1], Trinh Quang Thong[1,*], Le Hai Dang[2]

[1]Faculty of Engineering Physics, Hanoi University of Science and Technology, 1 Dai Co Viet Road, Bach Mai, Ha Noi
[2]Faculty of Chemistry, Hanoi University of Education, 138 Xuan Thuy, Cau Giay, Ha Noi

*Email: thong.trinhquang@hust.edu.vn

Abstract:

This study investigates the synthesis of highly pure SiO_2 nanoparrticles (NPs) from rice husk and their adsorption and release of ammonium (NH_4^+) as nutrient carriers. Two types of SiO_2 NPs samples were produced by combined physico-chemical method to compare the properties and effective of synthesis process. One sample was collected after the chemical and heated treatment. The remained one was gained in one more step of sol-gel reaction. The samples' microstructure was characterized by X-ray diffraction (XRD) analyses, scanning electron and transmission electron microscopy (SEM, TEM). The surface properties like specific surface area, pore distribution, and potential were determined by BET and BJH methods as well as Zeta potential measurment. The UV-vis spectroscopy was used to investigate the processes of NH_4^+ adsortion and desorption in aqueous solution. XRD spectra indicate the amophous structure of obtained SiO_2 NPs. The general SiO_2 content was evaluated as 90 and 99 wt % by EDX mapping. SEM and TEM images exhibit drastic size ranging from several micrometers to less than 20 nm. The specific surface area and total volume of two samples were determined as 178 m^2/g and 571 m^2/g, 0,28 cm^3/g and 0,94 cm^3/g, respectively. The pore sizes of two samples are in range from several to tens nanometers. The measured surface potential is between -25 to -60 mV in different pH environments. The adsorption capacities are the range 15 to 45 mg/g and best described by a linear adsorption isotherm of Langmure model. The mechanism of adsortion and slow release process of NH_4^+ ions are associated with the electrostatic interaction which implies that SiO_2 NPs can be used as a type of fertilizer for farming soil.

Keywords: Porous silica nanoparticles, BET, BJH, Zeta potential, Adsorption and release of NH_4^+.

INTRODUCTION

In order to maintain the quality and quantity of algricultural yield after each crop, fertilizers are used to provide the supplemental macronutrients like nitrogen (N), phosphorus (P), and potassium (K) to the soil. Among them, N is considered an essential macronutrient for the growth and development of plants. However, it has been reported that around 40-70 % N, 80-90 % P, and 50-90 % K content of applied fertilizers can be lost in the environment [1, 2]. As a result, on the one side, the plant could not receive the required nutrients, but in other hand, the environment may be effected leading to the significant economic losses.

Agricultural waste reuse has been gained much interest in various environmental and industrial aspects because of their bio-compatible property.The rice husk is one of such expected biomass contents which are needed to be exploited for useful applications. The pioneering studies disclosed that the rice husk ash (RHA) contents are 60 % silica and 10-40 % carbon as well as another mineral's compositions [3-5]. It suggests that silica can be synthezied from RHA. Many attemps have been implemented for this purpose that can produce either crystalline or amorphous silica nanoparticles with highly porous property. In this scenario, a number of studies have been very successful to point out that the porous silica nanoparticles can be used as the nanocarriers to deliver drugs, biocides, biomolecules, and active agents [6-12]. Therefore, taking this approach for using porous silica nanoparticle as nutrient carriers to plants is quite appropriate that could be a potential solution to improve the efficiency of nutrient usage in agricultural production. Hereby, we derive the samples of mesoporous silica nanoparticles at two different stages of synthesis process. Based on the examination results of the surface property, the absorption and release kinematic of prepaired silica samples for cation ammonium (NH_4^+) was investigated and evaluated for desired application as nutrient carriers to the soil.

EXPERIMENTAL PROCEDURE

In our study, thermal and chemical methods are applied to synthesis silica nanoparticles from rice

husk. Firstly, silica particles can be derived by using a procedure shown in our study of the previous work [13]. Ater calcinated step, the heated silica were extracted, denoted as SH samples. Next, the obtained product was continually treated with the sol-gel reaction to get another silica denoted as SG samples. The samples were characterized by reliable including X-ray diffraction (XRD) patterns, Scanning Electron Microscope (SEM), Energy-Dispersive X-ray spectroscopy (EDX), and Fourier-Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) characterizingv the absorption bands. The surface properties characterizing mesoporous behavior are examined to determine the surface area and demonstration of the pore by Brunauer-Emmett-Teller (BET) measurement via the N_2 adsorption isotherm. The surface charge is detected by Zeta potential measurement.

In order to investigate the adsorption, firstly, the NH_4Cl solutions with different ammonium concentration which are 80, 100, 120, 140, 160, 200, 240, 280, 320 ppm are prepared in different containers with the volume of 80 mL. After that, 15 mg of each silica sample are dispersed in those containers and maintained at room temperature for hours. Next, 9.2 mL of dispersed solution is mixed with 0.8 mL Nessler's solution for the quantitative determination of ammonia in various aqueous samples. At last, 1 mL of mixed solution is extracted for being diluted in distilled water The diluted proportion for each measurement sample need to be 4 mL/L to meet the measured condition of UV-Vis device. The extracted solutions are under test to determine the adsorption capacity of amonium depending on NH_4^+ concentration and time. Namely, the samples are put through a cadmium column and measured at a wavelength of 420 nm on the UV-VIS spectrophotometer. The absorption model was also determined using the linear regression equation of the calibration curve prepared from the analyses of standards.

RESULTS AND DISCUSSION

The XRD analysis of both samples depicted a the maximum intensity of a broad hump similar to the hill at 2θ around 22.50° characterizing the amorphous nature of silica as confirmed by a study in the past [14, 15]. In general, the results are in coherence with the findings of several other researchers, where the diffraction peaks appear between 20^o and 30^o. The outcome from the EDX analysis indicates the atomic ratio of SH sample, besides 29.60 % Si and 61.45 % O, there is also 8.95 % carbon (C). However, SG sample shows a very good purity with 31.59 % Si and 68.41 % O. It may be due to SH sample is derived only after heat treatment, therefore C is not completely removed. Meanwhile, the SG sample was additionly processed by sol-gel reaction that there is an improvement of purity for last product.

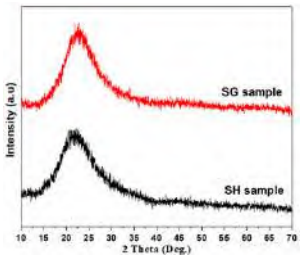


Fig.1: XRD pattern of SH and SG sample

The surface texture and morphology of two silica samples are shown Fig. 2. The micrograph of SEM images is observed to have agglomeration of silica with irregular particle shapes, which varies in sizes and are widely distributed. The particle dimension is determined in a range of tens of micromets. The TEM images revealed that the prepared silica samples contained some irregularly shaped pores on the surface with worm-like geometry. The pores are seen having several nanometers in size. The agglomeration can be a reason to create more porous structures which are convenient for the intended application.

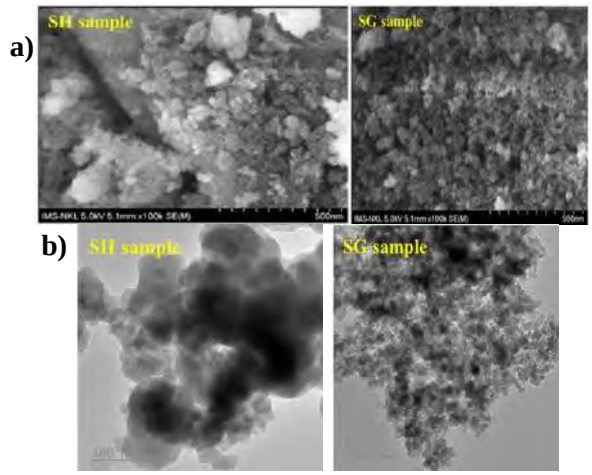


Fig. 2: SEM (a) & TEM images (b) of two samples

As shown in Fig. 3 of BET measurement, an isotherm type IV [16] can be observed with a hysteresis form, associated to slit-shaped pores formed by aggregates of plate like particles. It disclosed that the materials may have a large pore size distribution corresponding to the pore size in the range of 1.5-100 nm. This results also meets the agreement with the SEM images presented in Fig. 2. For our samples, the calculation based on BJH

(Barrett-Joyner-Halenda) model provided a pore size distribution between 7 and 50 nm that is belonging to the nature of mesoporous. In addition, two other characteristics are also calculated. The results of the specific surface area (SSA) are 178 m^2/g for SH sample and 571 m^2/g for SG sample, while those of the total pore volume (TPV) are 0.28 cm^3/g for SH sample and 0.94 m^3/g for SG sample.

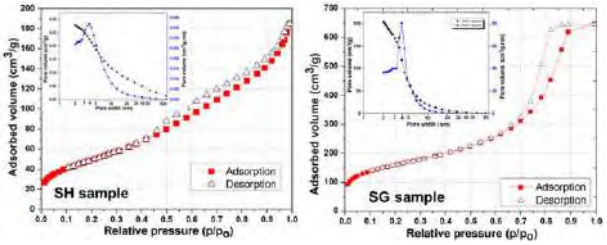


Fig. 3: Adsorption characteristics and pore size of SH and SG sample

The measured zeta-potential values vary between -25 mV for the SH sample and -60 mV for the SG sample. It should be noted from this measurement that Zeta potential does not significantly change in the pH range between 5 to 8. The presence of negative surface charges results from the dissociation of the Brønsted acidic surface-bonded silanol groups (Si-OH), which exist as corresponding silanolate groups in the neutral aqueous environment [17, 18]. The negative net surface charge of silica samples may be convenient for the physics interaction that is the electrostatic attraction with the positively charges like cation NH_4^+. For ammonium adsorption, Langmuir's model can be used because this model of adsorption predicts the existence of monolayer coverage of the adsorbate at the outer surface of the adsorbent. The Langmuir's isotherm equation [19] assumes that the adsorption takes place at specific homogeneous sites within the adsorbent and at equilibrium. This equation shows the relationship between the equilibrium adsorption capacity (q_e) on maxium amount of monolayer adsorbate per mass unit of adsorbent, and adsorbate concentration in solution at equilibrium (C_e). Fig. 4 presents the dependence of adsorption capacity of silica nanoparticles on the NH_4^+ concentration and time. Generally, the absorption capacity of SG samples is better than that of SH ones. It gradually increases in the range of 80 to 120 ppm and reaches the saturation from 200 ppm for both two samples as shown in Fig. 4a. The maximum adsorption capacity (q_m) is about 54 mg/g for SH sample and 76 mg/g for SG sample. This tendency is also for the adsorption kinematics represented in Fig. 4b.

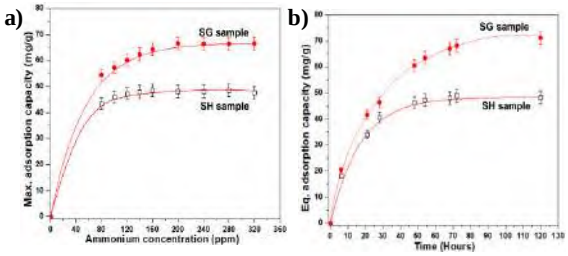


Fig. 4: Adsorption capacity according to amonimum concentrantion (a) and adsorption kinematics (b) of SH and SG sample

The equilibrium adsorption capacity (q_e) is about 48 mg/g after two days for SH sample, but 66 mg/g after three days for SG sample. The cause of these results can be understood due to the better porousity of SG sample compared to SH one. Besides, it may also have the origin from the more negative surface potential of SG sample compared to SH one.

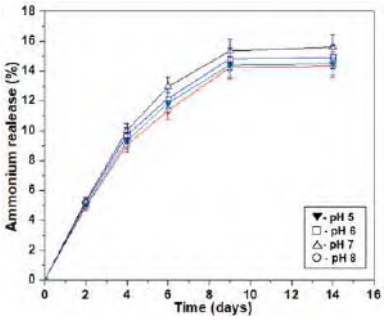


Fig. 5: Desorption kinematics of SG sample

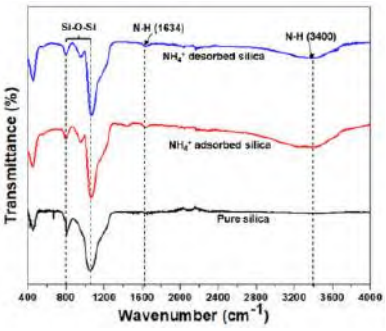


Fig. 6: FTIR spectrum of pure, adsorption, and desorption SG samples

Based on the results of adsorption's investigation, the SG sample was selected to examine the capability of releasing the cation NH_4^+ from the silica particles to the environment. An amount of 40 mg of NH_4^+ adsotbed SG particles were dispersed in 50 ml NaCl solution having the concentration of 1000 ppm which is corresponding to the normal condition of soil. The release process was investigated at a pH range of solutions from 5 to 8. The ratio of desorbed cation NH_4^+ was surveyed at different duration of 2, 4, 6, 9, 14 days as shown in Fig. 5. In general, there is no much difference of

ammonium release at pH values. In most cases, the release of NH_4^+ reaches at proportion of about 16% after 9 days. This proportion increases a little bit for pH values from 5 to 7, however, decreases at pH value of 8. For the pH values greater than 7, the reaction is driven in the right direction leading to the decrease in number of bonded NH_4^+ on silica particles' surface. To verify qualitavely the adsorption and desorption of ammonium on silica particles, FTIR measurement was carried out. Fig.6 shows the analysis in the range of 400 - 4000 cm^{-1}. In all three spectra, there are two bands at 790 cm^{-1} and 1056-1066 cm^{-1} corresponded to Si-O-Si bond stretching [21]. For for N-H bond, there is one wide shoulder at 3400 cm^{-1} and a weak distinguished peak at 1634 cm^{-1} [22]. Clearly, a change in peaks characterizing for both NH_4^+ adsorption and desorption samples is observed. It demonstrates that this cation was really released from the silica nanoparticles.

CONCLUSION

Two samples of silica nanoparticles of which one extracted after heat treatment step (SH), and the other gained in the next sol-gel reaction (SG) were syntherized using rice husks by a physico-chemical process. In general the obtained samples showed the typical amorphous materials with purity between 95-99 %. For the porousity property, the specific surface area and total pore volume were 178 m^2/g and 571 m^2/g, 0.28 cm^3/g and 0.94 m^3/g for SH and for SG sample, respectively. The pore size of samples was calculated between 1.5-100 nm showing the mesoporous category. The adsorption of cation ammonium of two samples in NH_4Cl solution shows that the adsorption capacity of SG sample is better than SH sample. It is 76 mg/g compared to 54 mg/g for maximum adsorption capacity and 66 mg/g compared to 48 mg/g for the equilibrium adsorption capacity. The investigation of ion NH_4^+ release from silica for SG samples disclosed that about 16 % of ammonium cation can be desorbed from the surface of silica nanoparticles after 9 days. In summary, the biogenic silica nanoparticles from RHs can be used as the nutrient nanocarriers to improve the soil.

Acknoledgement: This work has been financially supported by Hanoi University of Science and Technology, under Grant number T2024- PC- 013.

References

1. J.S. Duhan et al., Biotechnol. Rep. 15, 11e23 (2017).
2. H. Das et al., Book chapter of Research and Review in Agriculture Sciences, Bright Sky Publications TM, New Delhi, 31-51, (2023).
3. J.H. Lee et al., Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 50, 79-85 (2017).
4. Y. Shen et al., Microporous and Mesoporous Materials, 188, 46-76 (2014).
5. L. Benassi et al., Materials, 8, 6868-6879 (2015).
6. P. Amirali et al., Nanoscale, 4, 970-975 (2012).
7. R.C. Rafael et al., Pharmaceutics,12, 432 (2020).
8. C. Chircov et al., Molecules, 25, 3814 (2020).
9. P. Nabanita et al., Nanomaterials, 10, 2122 (2020).
10. C.W. Glackin et al., Journal Accounts of Chemical Research, 52, 6 (2019).
11. R. Rafael et al., Expert Opinion on Drug Delivery, (2019).
12. A.A. Sembada et al., Nanomaterials, 14, 131 (2024).
13. T.Q. Thong et al., J. Ceramics International, 50, 21, 42072-42080 (2024).
14. N. Yalcin et al., Ceramics International, 27, 219-224 (2001).
15. Bangwar et al., Engineering, Technology & Applied Science Research, 7, 6, 2184-2188 (2017).
16. M.V.R. Pavan et al., In: Physical Methods in Chemistry and Nano Science (Barron), Libretext, California State University, USA, (2023).
17. K.M. Kim et. al, Science of Advanced Materials, 6, 7, 1573-1581 (2014).
18. K.M. Kim et. al, Int J. Nanomedicine, 9, 29-40 (2019).
19. F.T. Hazem et al., Ecosystems and Society, 72 1, 49-61 (2023).
20. G. Roger et al., Journal of Research of the National Bureau of Standards, 42 (1949).
21. L.A. Zemnukhova et al., Inorg Mater, 50, 75-81 (2014).
22. C.M. Leewis et al., Applied Surface Science, 253, 572-580 (2006).

TỔNG HỢP VẬT LIỆU NANOCELLULOSE TỪ BÃ TRÁI ĐIỀU KẾT HỢP KẼM OXIDE TẠO MÀNG NANOBIOCOMPOSITE KHÁNG KHUẨN

Nguyễn Thái Ngọc Uyên[1,*], Vũ Năng An[1], Hà Thúc Chí Nhân[1], Đỗ Thị Vi Vi[1], Trần Thị Ngọc Mai[2]

[1]Khoa Khoa học và Công nghệ Vật liệu, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh
Số 227 Nguyễn Văn Cừ, Chợ Quán, Thành phố Hồ Chí Minh
[2]Viện Khoa học Ứng dụng, Trường Đại học Công nghệ Thành phố Hồ Chí Minh,
Số 475A Điện Biên Phủ, Thạnh Mỹ Tây, Thành phố Hồ Chí Minh

*Email: ntnuyen@hcmus.edu.vn

Tóm tắt:

Nghiên cứu này tập trung tổng hợp vật liệu nanocellulose (CNF) từ bã trái điều nhằm tận dụng nguồn sản phẩm phụ của ngành chế biến điều. Nanocellulose được kết hợp với nano kẽm oxide (ZnO) tạo thành vật liệu ZnO/CNF (ZC) có khả năng kháng khuẩn. Vật liệu ZnO/CNF được phối trộn với poly(vinyl alcohol) (PVA) nhằm tạo màng sinh học nanobiocomposite có khả năng kháng khuẩn và tính chất cơ lý cao. Vật liệu tổng hợp được phân tích cấu trúc hóa học thông qua phổ hồng ngoại chuyển đổi Fourier (FT-IR), phổ tử ngoại - khả kiến (UV-Vis), nhiễu xạ tia X (XRD), kính hiển vi điện tử quét (SEM), phổ tán sác tia X (EDX) và tính chất cơ lý. Kết quả phân tích cho thấy nanocellulose được tách từ bã trái điều thông qua các bước xử lý cơ học, hóa học có độ kết tinh cao, 65,91 %, sợi có đường kính giảm xuống hàng chục nanomet. Hạt nano ZnO sau đó được tổng hợp trong huyền phù CNF. Kết quả cho thấy ZnO tạo thành trong huyền phù CNF có kích thước mặt mạng khoảng 38,41 nm với mật độ khuyết tật 0,0012 nm^{-2}, hàm lượng Zn, O và C lần lượt là 24,1 %; 41,26 % và 34,63 % nguyên tử, hình dạng hạt thay đổi khi thay đổi hàm lượng tiền chất tổng hợp. ZC gia cường màng PVA là tăng độ hấp thu ánh sáng trong vùng tử ngoại và khả kiến, đồng thời môđun đàn hồi của màng cũng tăng đáng kể khi tăng hàm lượng ZC. Kết quả kháng khuẩn màng được xác định thông qua phương pháp khuếch tán đĩa thạch, cho thấy màng đươc gia cường ZC có khả năng kháng chủng *S. aureus* rõ ràng hơn chủng *E. coli*. Kết quả nghiên cứu cho thấy tiềm năng ứng dụng của vật liệu ZnO/NC để chế tạo vật liệu có tính kháng khuẩn.

Từ khóa: Nanocellulose, nano ZnO, bã trái điều, màng phân hủy sinh học, kháng khuẩn.

GIỚI THIỆU

Những thách thức toàn cầu về vấn đề ô nhiễm môi trường, rác thải nhựa,... đã tạo tiền đề để phát triển vật liệu thân thiện môi trường và tận dụng sinh khối nông nghiệp để giảm rác thải, biến đổi tính chất vật liệu và tăng giá trị kinh tế của vật liệu. Một trong những nguồn phế phẩm nông nghiệp và công nghiệp chế biến hạt điều là trái điều. Trái điều có khối lượng gấp 3 lần phần hạt điều được chế biến [1] và dễ dàng bị hư hỏng, gây ô nhiễm môi trường. Trái điều có thể tận dụng để chế biến nước ép hoặc sản phẩm lên men, phần bã (CAB) còn lại chưa được khai thác hiệu quả. Do đó, sử dụng bã điều làm nguồn nguyên liệu để tách sợi nanocellulose (CNF) có thể tận dụng nguồn nguyên liệu này để tạo sản phẩm có ứng dụng trong nhiều lĩnh vực. Tuy nhiên, nghiên cứu tách CNF từ bã điều còn hạn chế [2, 3] và phải qua bước thủy phân với acid. Trong nghiên cứu này, CNF được tách từ bã điều được kết hợp với hạt nano kẽm oxide (ZnO) để gia cường màng polyvinyl alcohol (PVA) tạo màng composite thân thiện môi trường, có khả năng phân hủy và có tính kháng khuẩn.

THỰC NGHIỆM

Trái điều có nguồn gốc từ Bình Phước đã tách hạt được rửa sạch, cắt nhỏ và xay nhuyễn. Bã điều thu được sau khi vắt bỏ nước và sấy khô. Bã điều sau đó được rửa với ethanol (EtOH) 50 % ở 60 °C trong 1 giờ, để nguội và rửa bằng nước cất đến pH 7, sấy khô. Mẫu sau đó được ngâm với acid citric 2 % ở 60 °C trong 1,5 giờ, rửa và sấy khô. Mẫu tiếp theo được xử lý với NaOH 5 % ở 60 °C trong 2 giờ, li tâm, rửa và sấy khô (mẫu CAB@NaOH). Cuối cùng, CAB@NaOH được tẩy trắng bằng NaClO 5 % ở 90 °C trong 2 giờ, li tâm, rửa và sấy khô (CNF).

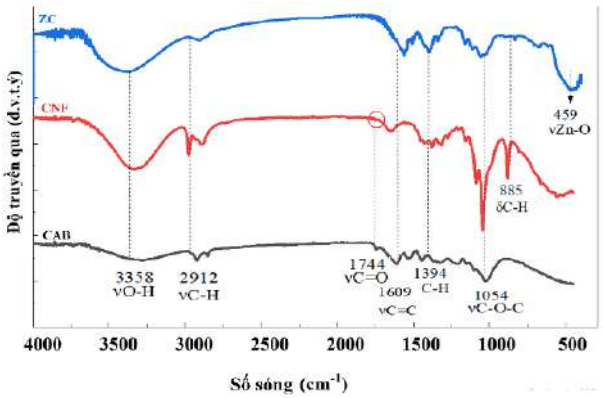
Mẫu CNF/ZnO (ZC) được tổng hợp bằng cách cho 0,04 g CNF được phân tán trong 40 mL nước được thêm vào 40 mL dung dịch kẽm acetate dihydrate ở các nồng độ khảo sát (0,01 M; 0,1 M; 0,5 M và 1 M) và gia nhiệt ở 90 °C trong 1 giờ. 6 mL dung dịch NaOH 1 M được nhỏ giọt vào dung dịch trên và tiếp tục gia nhiệt 3 giờ. Mẫu sau đó được li tâm ở 4000 vòng/phút, rửa và sấy khô. Màng PVA/ZC tạo thành bằng cách cho ZC với tỉ lệ 0,1; 0,5; 1 và

1,5 wt% vào dung dịch PVA 3% và đổ đĩa petri, sấy khô.

Vật liệu sau khi được tổng hợp được phân tích bằng phổ hồng ngoại chuyển đổi Fourier (FT-IR, Thermo Nicolet 6700), phổ hấp thu tử ngoại - khả kiến (UV-Vis, Jasco V-730), nhiễu xạ tia X (XRD, D8 Advance, Bruker), kính hiển vi điện tử quét (SEM, JSM-IT200, Jeol), phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX, JSM-IT200, Jeol) và tính chất cơ lý (UTM, YMH 4202, Yangyi).

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Bã điều (CAB) sau các giai đoạn xử lý cho thấy màu sắc sáng dần, từ màu vàng nâu đậm (sau ngâm EtOH), sang nâu đỏ (sau xử lý với citric), vàng sáng (CAB@NaOH) và màu trắng (CNF), đồng thời cấu trúc sợi thô xốp ban đầu cũng chuyển thành cấu trúc sợi mịn, tạo thành màng. Mẫu ZC khi tổng hợp với các nồng độ tiền chất tăng dần cũng cho thấy ngoại quan mẫu thay đổi. Tất cả mẫu đều có màu trắng đục, tuy nhiên mẫu tổng hợp với tiền chất kẽm acetate 0,01 M còn dạng màng, trong khi các mẫu nồng độ tiền chất cao hơn đều có dạng bột. Biến đổi hóa học trong quá trình tách CNF được phân tích thông qua phổ FT-IR (Hình 1).



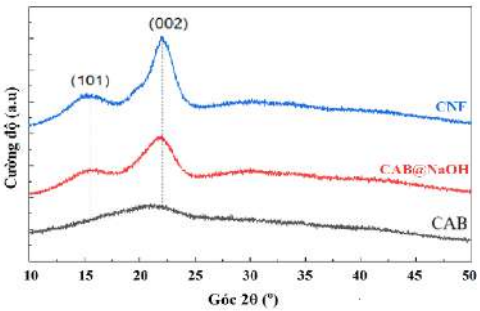
Hình 1: Phổ FT-IR của bã trái điều (CAB), CNF và ZnO/CNF (ZC)

Phổ FT-IR của CAB cho thấy các dao động đặc trưng của các nhóm chức như O-H, C-H, C=O và C-O-C lần lượt tại các số sóng 3400 cm^{-1}, 2900 cm^{-1}, 1740 cm^{-1}và 1050 cm^{-1}. Đây là các nhóm chức có trong cấu trúc các polysaccharide trong bã trái điều như pectin, hemicellulose, lignin, cellulose. Sau khi tẩy trắng, dao động tại 1740 cm^{-1} đặc trưng cho C=O của hemicellulose và lignin đã biến mất, chứng tỏ CNF đã loại được các hợp chất này [4]. Mẫu ZC có xuất hiện thêm dao động mới tại 460 cm^{-1} đặc trưng cho dao động liên kết Zn-O, cho thấy đã có sự hình thành ZnO [5].

Giản đồ nhiễu xạ tia X của CNF và ZC được trình bày trong Hình 2 và 3. Kết quả cho thấy mẫu CNF xuất hiện hai đỉnh nhiễu xạ tại 2θ = 16,2° và 22,6°, tương ứng với mặt phẳng (101) và (200) của cellulose loại 1 [4]. Độ kết tinh được tính theo công thức Segal

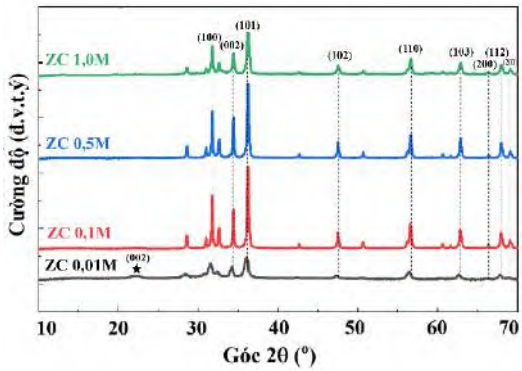
$$\mathrm{CrI}\ (\%) = \left(1 - \frac{\mathrm{I_{am}}}{\mathrm{I_{200}}}\right) \times 100\%$$

Với I_{200} là cường độ tại góc nhiễu xạ 2θ = 22,5° ứng với mặt mạng (200) và I_{am} là cường độ tại góc nhiễu xạ 2θ = 18°. Độ kết tinh của mẫu tăng dần từ 17,8 % (CAB) lên 62,5 % (CNF).



Hình 2: Giản đồ XRD của CAB, CAB@NaOH và CNF

Đối với mẫu ZC (Hình 3), đỉnh nhiễu xạ xuất hiện tại 2θ = 31,7° (100), 34,4° (002), 36,2° (101), 47,5° (102), 56,6° (110), 62,9° (103), 66,4° (200), 68,0° (112) và 69,2° (201), đặc trưng cho cấu trúc tinh thể wurtzite lục phương của ZnO (JCPDS 36-1451). Với mẫu ZC 0,01M, mũi nhiễu xạ của CNF còn quan sát được tại 22,6°, ở nồng độ cao hơn không quan sát được đỉnh này.



Hình 3: Giản đồ XRD của các mẫu ZC

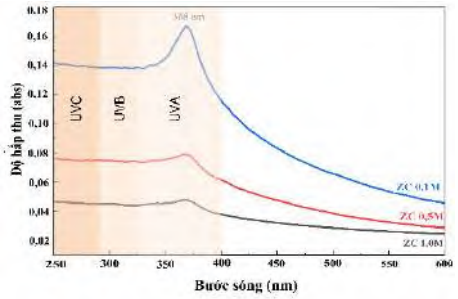
Kích thước mặt mạng (d) được tính theo công thức $d = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}$; với K là hằng số Scherrer, λ là bước sóng tia X dùng trong phân tích nhiễu xạ (1,54 Å), β là độ bán rộng của đỉnh nhiễu xạ (rad), θ là góc nhiễu xạ. Mật độ khuyết tật được tính theo công

thức bằng $\frac{1}{d^2}$; các kết quả được trình bày ở Bảng 1. Kết quả cho thấy kích thước mặt mạng tinh thể của cellulose nhỏ hơn các mẫu ZC và mật độ khuyết tật cao, điều này do CNF trong nghiên cứu chưa được thủy phân để loại bỏ phần vô định hình nên CNF có cấu trúc bán kết tinh. Khi ZnO được tổng hợp trong huyền phù CNF, các mẫu ZC có mật độ khuyết tật giảm, kích thước mặt mạng tinh thể tăng dần.

Bảng 1: Kích thước mặt mạng và mật độ khuyết tật

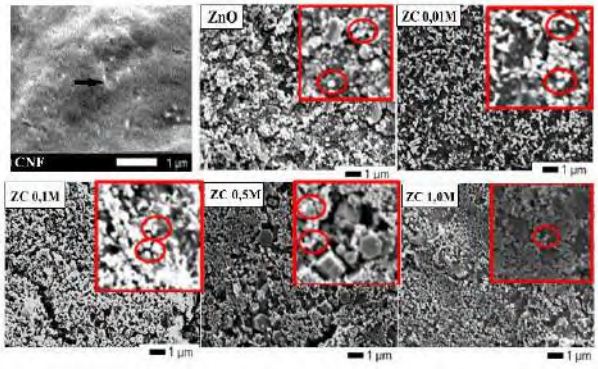
Mẫu	Kích thước tinh thể (nm)	Mật độ khuyết tật (nm^{-2})
Cellulose	3,8	0,071
ZC 0,01M	16,3	0,003
ZC 0,1M	38,4	0,001
ZC 0,5M	38,1	0,002
ZC 1,0M	28,4	0,001

Sự tạo thành ZC còn được xác định thông qua mũi hấp thu UV-Vis (Hình 4). Mũi hấp thu cực đại ở bước sóng 368 nm đặc trưng của hạt nano ZnO [5]. Khi nồng độ tiền chất tăng, độ hấp thu của mẫu giảm dần, chứng tỏ hạt nano có sự kết tụ làm tăng kích thước, giảm hiện tượng dao động plasmon bề mặt vật liệu nano.

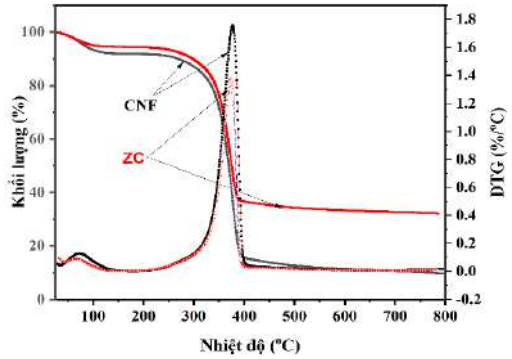


Hình 4: Phổ UV-Vis của ZnO/NC (ZC).

Ảnh SEM của CNF và ZC (Hình 5) cho thấy CNF có dạng sợi (mũi tên) với đường kính khoảng 90 nm, trong khi đó, ZC tổng hợp có dạng cầu, thanh và lục giác, mật độ mẫu tăng khi tăng nồng độ tiền chất, kích thước hạt khoảng 150 nm.

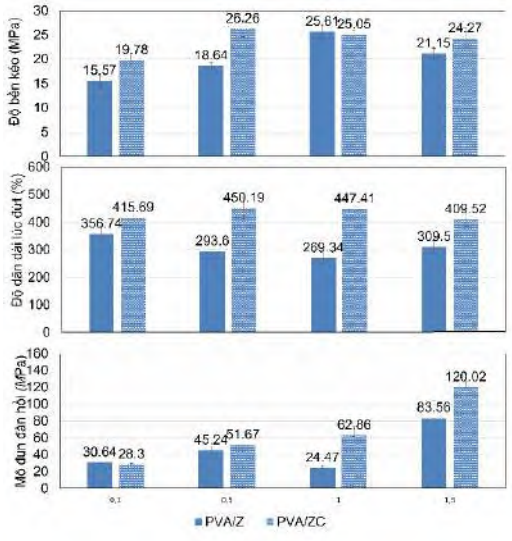


Hình 5: Ảnh SEM của CNF, ZnO và các mẫu ZnO/NC (ZC)



Hình 6: Giản đồ TGA và DTG của CNF và ZC

Hình 6 là giản đồ TGA và DTG của CNF và ZC. Kết quả cho thấy cả hai mẫu đều có một bước phân hủy nhiệt chính. So với ZC, CNF có độ ổn định nhiệt thấp hơn. Giá trị T_0 và T_{max} của CNF lần lượt là 293,3^o và 376,7 ^{o}C. Sự phân hủy nhiệt của CNF bao gồm các quá trình như khử polyme, mất nước và phân hủy các đơn vị glycosyl sau đó hình thành tro. Tính ổn định nhiệt của CNF được cải thiện đáng kể khi có mặt ZnO. So với CNF, đường cong TGA của ZC có nhiệt độ bắt đầu phân hủy cao hơn. Giá trị T_0 của ZC tăng hơn 36,2 ^{o}C so với CNF. Điều này xảy ra nhờ sự tương tác mạnh giữa các nguyên tử oxy trên bề mặt của CNF và ZnO, do đó tạo cho mạch chính của cellulose trở nên bền hơn dưới ảnh hưởng của nhiệt độ. Ngoài ra, không quan sát thấy sự phân hủy của ZnO sau khi phân hủy cellulose, trong khi đó hàm lượng tro còn dư tại 700 ^{o}C của ZC cao hơn CNF khoảng 25 %. Điều này cho thấy rằng thành phần ZnO vô cơ ổn định nhiệt có thể hoạt động như một chất chống cháy pha rắn cho mạch cellulose dựa trên sự hấp thụ nhiệt và dẫn đến nhiệt độ phân hủy cao hơn và hàm lượng tro dư còn lại nhiều hơn.



Hình 7: Tính chất cơ lý của màng PVA/Z và PVA/ZC

Màng PVA được gia cường bằng ZC (PVA/ZC) và màng PVA gia cường bằng hạt ZnO (PVA/Z) được đo tính chất cơ lý và trình bày trong Hình 7. Kết quả cho thấy khi có mặt CNF, màng PVA/ZC có độ bền kéo, độ giãn dài lúc đứt và môđun đàn hồi đều cao hơn màng PVA/Z. Kết quả này cho thấy khi kết hợp với CNF, ZC có khả năng gia cường cao hơn so với chỉ dùng ZnO, chứng minh cho hiệu quả kết hợp giữa ZnO và CNF. Ngoài ra, khi tăng hàm lượng chất gia cường từ 0,1-1,5 %, môđun đàn hồi của màng PVA/ZC tăng dần chứng tỏ khả năng gia cường màng PVA của ZC.

Màng PVA/ZC được khảo sát khả năng kháng khuẩn thông qua phương pháp khuếch tán đĩa thạch. Hai chủng vi khuẩn khảo sát là vi khuẩn gram dương *Staphylococcus aureus (S. aureus)* và vi khuẩn gram âm *Escherichia coli (E. coli)*. Kết quả được trình bày ở Hình 8.

Hình 8: Tính kháng khuẩn của màng PVA/ZC

Kết quả cho thấy đối với vi khuẩn Gram dương *S. aureus* đường kính vòng kháng khuẩn của màng PVA/Z và PVA/ZC là tương đương nhau cho thấy ZC có khả năng kháng khuẩn tương đương với ZnO. Đối với *E. coli*, đường kính vòng kháng khuẩn của PVA/ZC rõ hơn PVA/Z nhưng cũng chưa hiệu quả để kháng vi khuẩn Gram âm này.

KẾT LUẬN

Nghiên cứu tổng hợp sợi nanocellulose từ bã trái điều, tổ hợp CNF/ZnO và tạo màng kháng khuẩn. Kết quả cho thấy có thể tổng hợp CNF mà không qua bước thủy phân acid, CNF được tổng hợp qua các bước làm sạch, xử lý với acid citric, NaOH và NaClO có dạng hình sợi, đường kính khoảng 90 nm, độ kết tinh 62,5 %. ZnO được tổng hợp trong huyền phù CNF có hình cầu, thanh và lục giác, kích thước khoảng 150 nm, có mũi tinh thể đặc trưng, kích thước mặt mạng khoảng 38 nm, mật độ khuyết tật thấp. Màng PVA gia cường bằng tổ hợp ZnO/CNF có hiệu quả hơn ZnO khi làm tăng cường tính chất cơ lý và khả năng kháng khuẩn của màng chứng tỏ hiệu quả khi kết hợp giữa vật liệu ZnO và CNF. Tuy nhiên, cần nghiên cứu thêm về ảnh hưởng của huyền phù CNF đến hình thái, mật độ, tính kết dính với ZnO. Nghiên cứu này cho thấy tiềm năng ứng dụng màng ZC trong nhiều lĩnh vực như bao bì, vật liệu hấp thu UV, quang xúc tác, kháng khuẩn, cảm biến,…

Lời cảm ơn: Công trình này được thực hiện với sự hỗ trợ về kinh phí của Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HCM trong khuôn khổ Đề tài mã số T2023-152.

Tài liệu tham khảo

1. K.E.K. Appiah et al., Rasayan Journal of Chemistry, 1, 11, 5 (2018).
2. L.G.S. de Araújo et al., ACS Omega, 51, 9, 50671 (2024).
3. L.G.S. de Araújo et al., Cellulose, 2, 31, 937 (2024).
4. T.V.V. Do et al., Polymer Composites, 4, 44, 8 (2023).
5. V.N. An et al., VNUHCM Journal of Natural Science, 3, 5, 12 (2021).

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VÀ ĐÁNH GIÁ HỆ TỰ NHŨ HÓA (SEDDS) CHỨA BETULIN: CẢI THIỆN KHẢ NĂNG HÒA TAN, TIẾP CẬN TỚI NÂNG CAO SINH KHẢ DỤNG CHO HOẠT CHẤT

Lê Thị Thu Hương, Lê Thị Hương, Bạch Thành Sơn, Nguyễn Thị Mai Hương, Nguyễn Trọng Tĩnh

Viện Vật lý, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, Số 10 Đào Tấn, Giảng Võ, Hà Nội

Email: thuhuong@iop.vast.vn

Tóm tắt:

Betulin là một triterpenoid tự nhiên có nhiều tiềm năng sinh học như chống ung thư, kháng viêm và kháng virus; tuy nhiên, khả năng hòa tan trong nước kém đã hạn chế đáng kể sinh khả dụng và ứng dụng dược học của hợp chất này. Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã phát triển hệ tự nhũ hóa (Self-Emulsifying Drug Delivery System - SEDDS) chứa Betulin nhằm cải thiện khả năng hòa tan và phân tán của hoạt chất trong môi trường nước. Hệ SEDDS chứa Betulin được tối ưu điều kiện chế tạo, cho thấy khả năng tạo vi nhũ nhanh chóng, kích thước tiểu phân nano đạt kích thước 20-30 nm và ổn định khá tốt trong thời gian dài. Kết quả thực nghiệm cho thấy mức độ hòa tan của Betulin trong hệ SEDDS tăng đáng kể so với dạng bột, từ đó mở ra hướng tiếp cận khả thi trong việc cải thiện sinh khả dụng đường uống của hoạt chất kém tan.

Từ khóa: Betulin, hệ tự nhũ hóa (SEDDS), độ hòa tan, hoạt chất tự nhiên.

GIỚI THIỆU

Betulin (còn gọi là betulinol hay betulinic alcohol) là một hợp chất triterpen pentacyclic có khung lupan (3-β-lup-20(29)-en-3,28-diol), dễ dàng được phân lập từ các nguồn thực vật tự nhiên (ví dụ như vỏ cây bạch dương trắng). Betulin đã được chứng minh sở hữu nhiều hoạt tính sinh học đa dạng, bao gồm khả năng chống ung thư, chống oxy hóa, kháng khuẩn và kháng virus [1, 2].

Mặc dù có tiềm năng khá hấp dẫn về dược lý, betulin, giống như nhiều hoạt chất tự nhiên khác, phải đối mặt với một thách thức lớn trong ứng dụng: khả năng hòa tan kém trong môi trường nước. Độ hòa tan thấp của một hoạt chất trực tiếp ảnh hưởng tới tính sinh khả dụng và không ổn định, làm giảm sự hấp thu [3]. Việc cải thiện độ hòa tan là một bước thiết yếu để tối ưu hóa hiệu quả của betulin.

Để giải quyết các thách thức liên quan đến độ hòa tan và sinh khả dụng của các hoạt chất kỵ nước như Betulin, hệ tự nhũ hóa (Self-Emulsifying Drug Delivery System - SEDDS) đã trở thành như một phương pháp tiếp cận đầy hứa hẹn và hiệu quả. SEDDS là các hỗn hợp đẳng hướng của dầu, chất diện hoạt (surfactant) và đôi khi là đồng chất diện hoạt (co-surfactant) [4]. Khi tiếp xúc với môi trường nước, các hệ này có khả năng tự nhũ hóa mạnh để tạo các giọt nano vi nhũ tương (nano-emulsion) có kích thước đồng nhất, qua đó tăng đáng kể bề mặt tiếp xúc của hoạt chất, dẫn đến cải thiện độ hòa tan và khả năng hấp thu [5].

Trong nghiên cứu này, chúng tôi tiến hành chế tạo và đánh giá hệ SEDDS mang hoạt chất Betulin với mục tiêu tăng cường khả năng hoà tan của betulin trong môi trường nước. Hệ SEDDS betulin đã được tối ưu hóa về thành phần và tỷ lệ, các đặc trưng về kích thước hạt vi nhũ tương, chỉ số đa phân tán (PDI), độ ổn định vật lý. Từ đó, nghiên cứu mở ra một hướng tiếp cận khả thi và hiệu quả trong việc nâng cao sinh khả dụng cho hoạt chất kém tan này, góp phần vào việc đánh giá tính chất sinh khả dụng của betulin, khai thác tối đa tiềm năng dược lý đa dạng của hoạt chất này.

THỰC NGHIỆM

Vật liệu, hoá chất

Bột betulin (85 %, Nga). Polyethylene glycol (PEG 800, 90 %, Pháp), polysorbate 80 (Tween 80, 92 %, Ấn Độ), lecithin (96 %, Ấn Độ) được sử dụng làm tá dược, alpha-tocopherol (96 %, Trung Quốc), cồn ethanol 96^{O} (Trung Quốc), nước cất hai lần (DI).

Betulin chuẩn (độ tinh khiết 98 %, Sigma Aldrich), được dùng làm chất chuẩn để xác định hàm lượng của hoạt chất sau khi chế tạo.

Dung dịch đệm phosphate pH 2.5, pH 7.0 và pH 8.0 được chuẩn bị như sau:

- Đệm phosphate pH 2.5: Hòa tan 6.57 g KCl trong nước cất, thêm 119 mL dung dịch axit HCl 0,1 M và thêm nước cất vừa đủ 1000 mL vào trong cốc đong

1000 mL, được khuấy tan bằng máy khuấy từ với tốc độ 400 rpm.

- Đệm phosphate pH 7.0: Hòa tan 35,8 g $Na_2HPO_4.12H_2O$ và 9,1 g KH_2PO_4 trong vừa đủ 250 mL nước cất, được khuấy tan bằng máy khuấy từ với tốc độ 400 rpm.

- Đệm phosphate 0,1 M pH 8,0: Hòa tan 0,523 g KH_2PO_4 và 16,73 g K_2HPO_4 trong nước cất vừa đủ 1000 mL, được khuấy tan bằng máy khuấy từ với tốc độ 400 rpm.

Thiết bị đo

Cấu trúc hình thái của bột betulin được đo bằng hệ SEM Hitachi S-4800. Phổ hấp thụ UV-Vis được thực hiện bằng hệ đo AvanSpect. Phân tích phổ hồng ngoại FTIR của mẫu được đo trên hệ Carry-630 FTIR, Agigent Technologies. Kích thước nano của giọt vi nhũ tương chứa hoạt chất betulin, chỉ số PDI (Polydispersity index) của hệ nhũ tương được xác định bằng phương pháp DLS (Dynamic light scattering) đo trên thiết bị Nano - S90 Malvern Instruments, UK.

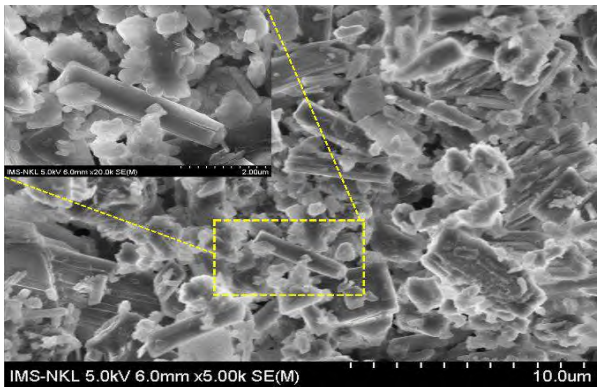
KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

1. Nghiên cứu chế tạo hệ tự nhũ hóa (SEDDS) chứa Betulin

Hệ tự nhũ hoá (SEDDS) chứa betulin được gia nhiệt, khuấy trộn theo trình tự như sau: Cân 6,5 g bột betulin hòa tan trong 100 mL cồn ethanol đựng trong cốc thuỷ tinh thể tích 500 mL. Khuấy chậm với tốc độ 400 rpm trên máy khuấy từ, đồng thời gia nhiệt lên 60 ^oC và khuấy ở nhiệt độ này trong 30 phút thu được dung dịch đồng nhất (ký hiệu là dung dịch A). Hỗn hợp gồm Tween 80, PEG 800, lecithin, alpha-tocopherol được chuẩn bị (tỉ lệ theo thể tích là 50:40:3:7), khuấy nhẹ, gia nhiệt tới 60 ^oC rồi khuấy tại nhiệt độ này trong 30 phút, thu được dung dịch B [6-8]. Cho dung dịch B vào A, khuấy nhẹ, gia nhiệt lên 150 ^oC với tốc độ nâng nhiệt 10 ^oC/min. Duy trì nhiệt độ khuấy trong 2 giờ để thu được dung dịch đồng nhất, sau đó làm nguội về nhiệt độ phòng [8-10]. Hệ betulin nano sau khi chế tạo ở dạng lỏng, đồng nhất, có màu vàng nâu, được bảo quản ở nhiệt độ phòng trong lọ kín, tránh ánh sáng trực tiếp.

2. Đặc trưng của hệ nhũ hoá nano betulin

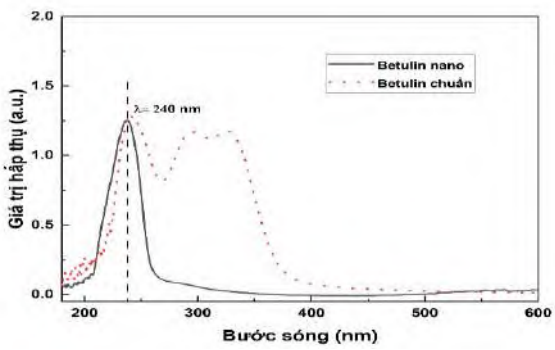
Cấu trúc hình thái của betulin dạng bột được thể hiện thông qua ảnh SEM thể hiện cụ thể trong Hình 1. Từ Hình 1, ta thấy betulin có kích thước hạt không đồng đều, có hình dạng khác nhau như dạng thanh dài hoặc hạt dạng tròn, với kích thước từ 1 µm đến 5 µm.



Hình 1: Cấu trúc hình thái betulin dạng bột

Hình 2 thể hiện hình ảnh của dung dịch dạng lỏng của nano Betulin sau chế tạo, betulin dạng bột cũng như khả năng hoà tan của dạng nano và dạng bột trong nước cất. Từ Hình 2, ta có thể thấy nhờ hệ tự nhũ hoá, tạo ra các tiểu phân kích thước nhỏ, phân tán tốt làm tăng khả năng hoà tan trong nước (điều này khác biệt hoàn toàn khi hoà tan dạng bột).

Hình 2: Hệ nano betulin dạng lỏng và dạng bột, khả năng hòa tan của hai hệ mẫu trong nước cất

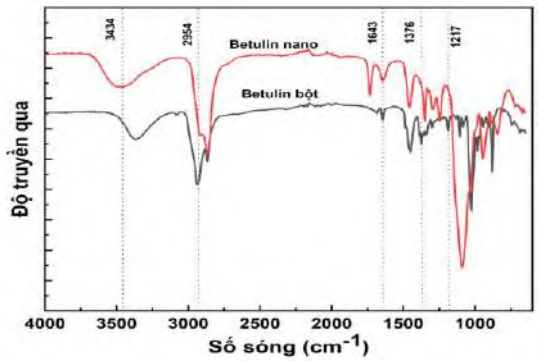


Hình 3: Phổ hấp thụ UV-Vis của mẫu betulin dạng nano và betulin chuẩn

Phổ hấp thụ UV-Vis của mẫu betulin dạng nano với mẫu betulin chuẩn được thể hiện trong Hình 3. Từ Hình 3, ta thu được đỉnh hấp thụ chính tại bước sóng 240 nm đối với betulin nano và betulin chuẩn [8].

Tuy nhiên so với mẫu chuẩn không nhận thấy xuất hiện gờ vai trong dải từ 300-400 nm đối với mẫu betulin nano, điều này có thể do betulin dạng bột có độ tan trong nước rất kém, tồn tại dưới dạng các hạt rắn nhỏ lơ lửng gây ra tán xạ ánh sáng, trong khi dạng SEDDS của nano betulin phân tán vào nước hình thành giọt nhũ tương kích thước nano.

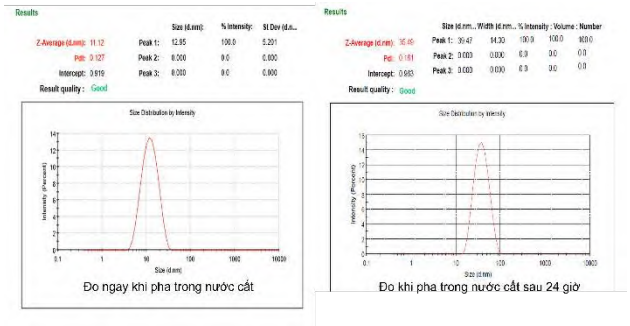
Từ đường chuẩn betulin, chúng tôi xác định được hàm lượng của hệ nano betulin chế tạo được là 0,54 mg/mL. Cải thiện đáng kể so với công bố trước đó chỉ ra độ hòa tan của betulin trong nước là dưới 0,1 mg/L [14].



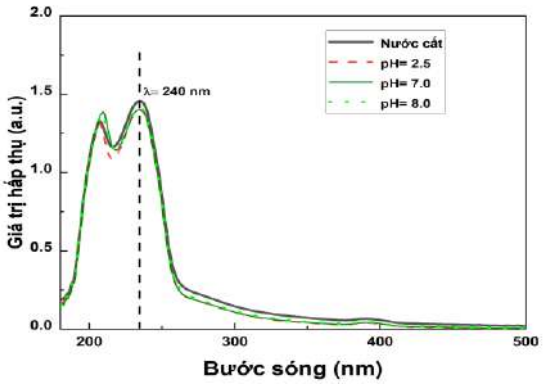
Hình 4: Phổ hấp thụ UV-Vis của mẫu betulin dạng nano và betulin chuẩn

Phổ FTIR (Hình 4) của betulin dang bột và dạng nano đo được thể hiện các đỉnh hấp thụ đặc trưng tại 3434 cm^{-1} tương ứng với dao động kéo giãn O-H của nhóm hydroxyl tự do [11, 12], tại 1376 cm^{-1} đặc trưng cho dao động kéo giãn C-O của nhóm -COOH, tại 2945 cm^{-1} liên quan đến dao động kéo giãn C-H của liên kết C_{sp^2} -H trong nhóm -CH_2 [13], tại 1217 cm^{-1} ứng với dao động uốn C-H của liên kết C_{sp^2} -H trong nhóm -CH_2 và 1643 cm^{-1}, đặc trưng cho dao động kéo giãn C=C [11]. Điều này là minh chứng cho thấy quá trình nano hóa không phá vỡ hay biến đổi các liên kết hóa học cốt lõi trong phân tử betulin. Có những thay đổi nhỏ về cường độ tương đối và hình dạng của các đỉnh vùng dưới 1500 cm^{-1}. Sự thay đổi này cũng củng cố cho nhận định về sự thay đổi trong tương tác liên phân tử (như liên kết hydro) và môi trường xung quanh các liên kết C-O gây bởi chất tá dược.

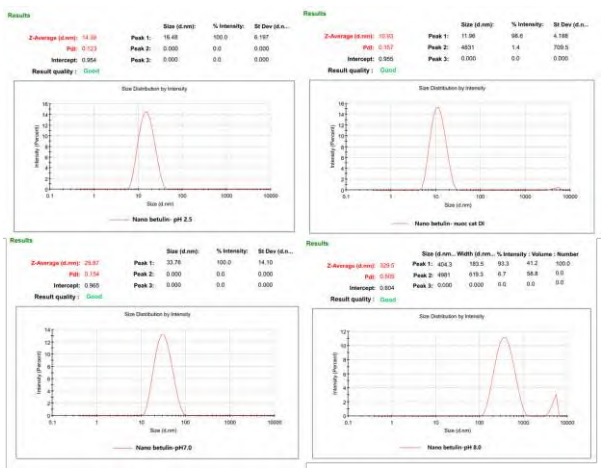
Kỹ thuật tán xạ động học ánh sáng (Dynamic Light Scattering - DLS) đặc biệt phù hợp với các hệ nhũ tương và hệ lỏng. Kết quả đo kích thước của mẫu nano nhũ tương betulin được trình bày trong Hình 4. Giá trị Z-average của betulin nano khi phân tán trong nước đo được khoảng 13 nm, với chỉ số đa phân tán nhỏ (PDI < 0,2). Sau 24 giờ, mẫu nano nhũ tương betulin phân tán trong nước vẫn duy trì độ ổn định tương đối, với giá trị Z-average đo lại vẫn nhỏ hơn 50 nm.



Hình 5: Kích thước giọt trung bình (Z-average) và chỉ số phân tán đa dạng (PDI) của nano netulin phân tán trong nước cất



Hình 6: Phổ hấp thụ UV-Vis của nano betulin



Hình 7: Kích thước giọt trung bình (Z-average) và chỉ số phân tán đa dạng (PDI) của nhũ tương nano Betulin phân tán trong môi trường pH khác nhau

Để đánh giá độ ổn định của hệ nano nhũ tương chế tạo, chúng tôi sử dụng nước cất hai lần, thêm dung

dịch đệm pH khác nhau: 2,5, 7,0 và 8,0 để tạo môi trường hoà tan hệ nano trên.

Từ Hình 6, phổ UV-Vis cho thấy nano betulin được pha vào các dung dịch đệm pH khác nhau (2,5, 7,0, 8,0) xuất hiện đỉnh mới khoảng 210 nm bên cạnh đỉnh đặc trưng chính của betulin tại 240 nm. Đỉnh hấp thụ này có thể do các tá dược được sử dụng để tạo hệ SEDDS như tween, PEG cũng như sự có mặt của các ion muối trong dung dịch đệm có thể ảnh hưởng tới cấu trúc vi nhũ tương làm thay đổi môi trường xung quanh các nhóm chức tá dược dẫn đến tăng hấp thụ ở vùng 210 nm.

Với giá trị hấp thụ và kích thước tiểu phân (thể hiện trong Hình 7): trong môi trường acid (pH 2,5) nước cất (DI) các hạt có kích thước nhỏ (14 nm, 10 nm) với phân bố hẹp và đỉnh sắc nét. Chỉ số đa phân tán (PDI) ở các pH này đều dưới 0,2, chứng tỏ hệ hạt có độ đồng nhất cao. Ngược lại, khi pH tăng lên gần trung tính và kiềm, kích thước hạt tăng lên đáng kể, đạt 28 nm ở pH 7,0 và 329 nm ở pH 8,0. Điều này có thể do điện tích bề mặt hạt giảm ở pH cao làm giảm tính ổn định của hệ vi nhũ tương, tăng kết tụ từng phần khi xuất hiện các hạt có kích thước lớn trong dung dịch đệm pH.

KẾT LUẬN

Chúng tôi đã chế tạo thành công hệ tự hệ tự nhũ hóa (Self-Emulsifying Drug Delivery System - SEDDS) chứa hoạt chất khó tan trong nước betulin, tạo ra hệ betulin nano với kích thước tiểu phân trung bình khi hòa tan trong nước nhỏ, khoảng 15 nm với giá trị PDI nhỏ.

Sự ổn định theo thời gian của hệ nano betulin đạt được sau 24 giờ khi hòa tan trong nước cất tương đối tốt, kích thước thu được ở thang nano mét. Sự ổn định này cũng thu được khi hòa tan hệ nano trong các dung dịch đệm pH khác nhau. Điều này thể hiện tính ổn định cao, bền vững của hệ tự nhũ hóa chứa hoạt chất, từ đó cải thiện đáng chú ý độ hòa tan rất kém của betulin dạng bột, từ đó hướng tới nghiên cứu tính sinh khả dụng thông qua đánh giá khả năng chống oxy hóa của hoạt chất ở dạng nano, mở ra hướng ứng dụng tiềm năng cho hoạt chất này.

Lời cảm ơn: Công trình này được sự hỗ trợ của đề tài mã số CSCL05.02/23-24 và NVCC.05.14/22-23.

Tài liệu tham khảo

1. S. Alakurtti et al., J., European Journal of Pharmaceutical Sciences, 29, 1, 1-13 (2006).
2. C. Xiang et al., Journal of Natural Products, 81, 12, 2736-2766 (2018).
3. K.T. Savjani et al., ISRN Pharmaceutics (2012).
4. B. Jaroszewski et al., Biomedicines, 12, 6, 1168, (2024).
5. S. Kohli et al., Drug Development and Industrial Pharmacy, 36, 10, 1144-1160 (2010).
6. H.Chen et al., Journal of Drug Delivery Science and Technology, 48, 114-123 (2018).
7. C.W. Pouton, European Journal of Pharmaceutical Sciences, 29(3-4), 278-285 (2006).
8. E.V. Popova et al., Pharmaceutics, 13, 8, 1234 (2021).
9. B. Tang, et al., International Journal of Pharmaceutics, 339, 1, 178-185 (2007).
10. V.K. Singh et al., Journal of Advanced Pharmaceutical Technology & Research, 5, 4, 147-152 (2014).
11. N.K. Al-Nemrawi et al., AAPS PharmSciTech, 21, 6, 213 (2020).
12. L. Barba-Escoto et al., Molecules, 24, 22, 4057 (2019).
13. C.V. Popescu et al., Spectroscopy Letters, 50, 10, 579-585 (2017).
14. S. Alakurtti et al., Planta Medica, 72, 12, 1146-1153 (2006).

CÁC CHẤM LƯỢNG TỬ GRAPHENE PHA TẠP NITƠ LÀM TỪ LÁ CHÀM MIỀN BẮC VIỆT NAM: NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO, ĐẶC TRƯNG CẤU TRÚC VÀ TÍNH CHẤT QUANG

Lê Thị Thu Hương[1,2], Lê Thị Hương[1], Nguyễn Trọng Tĩnh[1], Phan Thị Thuỷ[1], Phạm Thu Nga[3], Phạm Hồng Minh[1], Nguyễn Thị Mai Hương[1]

[1]Viện Vật lý, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, Số 10 Đào Tấn, Giảng Võ, Hà Nội
[2]Học viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, Số 18 Hoàng Quốc Việt, Nghĩa Đô, Hà Nội
[3]Viện Nghiên cứu Lý thuyết và Ứng dụng, Đại học Duy Tân, Đà Nẵng

Email: thuhuong@iop.vast.vn

Tóm tắt:

Chấm lượng tử graphene (Graphene Quantum Dots - GQDs) là vật liệu carbon thế hệ mới với kích thước nano, có hiệu ứng lượng tử và hiệu ứng cạnh rìa, mang đến nhiều tiềm năng ứng dụng, như trong xúc tác hoá học, y sinh học, quang điện tử, năng lượng và quang xúc tác. Xu hướng hiện nay là ưu tiên các phương pháp "xanh", thân thiện sinh học, chi phí thấp, dễ thực hiện - trong đó nguồn gốc nguyên liệu thiên nhiên là yếu tố then chốt. Trong nghiên cứu này, chúng tôi đề xuất hướng tiếp cận mới trong chế tạo GQDs pha tạp nitơ (N-GQDs) từ hoạt chất indigo được tách chiết từ lá Chàm, thu hái tại các tỉnh miền núi phía Bắc Việt Nam. Quá trình tách chiết indigo từ lá Chàm được thực hiện theo hướng thân thiện môi trường, sau đó, chất Indigo này được sử dụng làm tiền chất để tổng hợp N-GQDs bằng phương pháp solvothermal. Các hạt huyền phù N-GQDs sau khi chế tạo thì phát quang ở bước sóng 500-600 nm dưới sự chiếu sáng bằng đèn tia cực tím, có độ đồng nhất cao. Bằng các nghiên cứu về phổ hấp thụ hồng ngoại (FT-IR), ảnh N-GQDs chụp bằng kính hiển vi điện tử truyền qua độ phân giải cao (HR-TEM), phổ hấp thụ UV-Vis và phổ huỳnh quang (PL), có thể thấy rằng các N-GQDs chế tạo được từ lá Chàm có các tính chất đặc trưng, so sánh được với các kết quả khác đã công bố. Các N-GQDs dạng huyền phù sẽ dược nghiên cứu ứng dụng trong y - sinh.

Từ khóa: Lá Chàm, Graphene quantum dots pha tạp, Indigo, N-GQDs, UV-Visible, FT- IR, PL.

GIỚI THIỆU

Trong thập kỷ qua, chấm lượng tử graphene (Graphene Quantum Dots - GQDs) đã và đang nhận được sự quan tâm nghiên cứu to lớn, chúng là một lớp vật liệu carbon không chiều (0 D) với kích thước thường nhỏ hơn 10 nm. Sự hình thành của các hiệu ứng lượng tử, bao gồm hiệu ứng giam giữ lượng tử và hiệu ứng cạnh rìa, đã mang lại cho GQDs những tính chất quang - điện tử ưu việt, mở ra tiềm năng ứng dụng sâu rộng cho GQDs trong nhiều ngành công nghệ, từ y sinh học (như chất đánh dấu trong hiển thị ảnh tế bào, cảm biến) cho đến các thiết bị quang điện tử (LEDs, pin mặt trời), quang xúc tác [1, 2].

Mặc dù GQDs cho thấy nhiều đặc tính hấp dẫn, các nghiên cứu đã chỉ ra rằng hiệu năng của chúng có thể được điều chỉnh và nâng cao đáng kể thông qua việc pha tạp, bằng cách đưa các nguyên tử phi kim vào mạng lưới carbon của graphene, cấu trúc vùng năng lượng và mật độ điện tử sẽ bị thay đổi, tạo ra các tính chất mới hoặc cải thiện các tính chất sẵn có [4, 5]. Các phương pháp tổng hợp truyền thống thường đòi hỏi hóa chất độc hại, điều kiện khắc nghiệt và quy trình phức tạp. Do đó, việc phát triển các quy trình tổng hợp thân thiện với môi trường, sử dụng tiền chất từ sinh khối (biomass) tái tạo, dung môi an toàn, chi phí thấp và quy trình đơn giản đang thu hút sự quan tâm đặc biệt của các hướng nghiên cứu trong thời gian gần đây.

Theo nghiên cứu của nhóm Wei Zhu [5], các tác giả đã đưa ra quy trình chế tạo chấm lượng tử graphene pha tạp N (N-GQDs) từ nguồn tiền chất là Indigo tách chiết từ là cây chàm, chúng phát xạ từ mầu xanh da trời tới mầu đỏ sẫm. Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã sử dụng lá cây chàm *Baphicacanthus cusia (Nees) Bremek (B. cusia)*, là một loài thực vật bản địa, được trồng phổ biến tại các tỉnh miền núi phía Bắc Việt Nam.

Điểm mới của báo cáo này là sử dụng indigo, được tách chiết từ lá Chàm, làm tiền chất duy nhất cung cấp đồng thời cả carbon và nitơ cho quá trình chế tạo chấm lượng tử N-QGDs. Sau đó, tiến hành thực hiện các khảo sát đặc trưng tính chất của các chấm lượng tử graphene pha tạp ni tơ (N-QGDs) vừa thu được.

THỰC NGHIỆM

1.1. Vật liệu, hóa chất

Lá chàm tươi (*Baphicacanthus cusia (Nees) Bremek* thường được gọi là Chàm Mèo) được thu hái, làm nguyên liệu cho tách chiết bột Ingido tự nhiên.

Indigo (85 %, Trung Quốc) được sử dụng làm chất đối chứng với bột Ingido. Canxi hydroxit ($Ca(OH)_2$, 98 %), Dimethyl sulfoxide (DMSO, 98 %), và Ethanol (EtOH) (Trung Quốc). Nước cất hai lần được sử dụng trong toàn bộ quá trình thí nghiệm.

1.2 Nghiên cứu chế tạo các chấm lượng tử N-GQDs từ Ingido

1.2.1. Quy trình chiết tách Indigo từ lá Chàm miền Bắc

Lá chàm tươi sau khi thu hái được rửa sạch, để ráo và cắt nhỏ. Lá chàm được ngâm trong nước, gia nhiệt ở 60 °C trong 1 giờ để thủy phân indican thành indoxyl. Lọc bỏ bã lá, điều chỉnh pH của dung dịch đến 11 bằng cách thêm dung dịch $Ca(OH)_2$ (nồng độ 0,1 g/mL), sau đó sục khí mạnh để oxy hóa indoxyl thành indigo, được dung dịch màu xanh chàm. Gạn bỏ dung dịch, thu hồi phần kết tủa là indigo thô, rửa kết tủa nhiều lần bằng nước cất để loại bỏ muối canxi và các tạp chất tan khác. Sấy khô sản phẩm ở 50°C trong 8 giờ thu được indigo dạng bột rắn.

1.2.2 Chế tạo N-GQDs từ ingido

** Chế tạo N-GQDs từ ingido lá Chàm*

Indigo được sử dụng làm tiền chất để tổng hợp các chấm lượng tử dạng huyền phù N-GQDs bằng phương pháp solvothermal trong dung môi hữu cơ. Cân 0,15 g indigo phân tán vào 100 mL ethanol (EtOH), khuấy từ trong 15 phút tạo đồng nhất. Hỗn hợp được chuyển vào bình thủy nhiệt (autoclave) lót Teflon, gia nhiệt ở 150 °C trong 24 giờ. Sau đó, khi để nguội về nhiệt độ phòng, ly tâm ở tốc độ cao để loại bỏ các hạt lớn hoặc các tiền chất chưa phản ứng hết. Phần dung dịch trong được thu lại, chứa các hạt N-GQDs phân tán trong ethanol, có màu đỏ hồng và phát quang dưới ánh sáng UV (λ = 365 nm).

*** Chế tạo N-GQDs từ Indigo đối chứng**

Quy trình được tiến hành giống như đối với indigo làm từ lá Chàm, tuy nhiên thay bằng indigo đối chứng.

1.3 Thiết bị đo

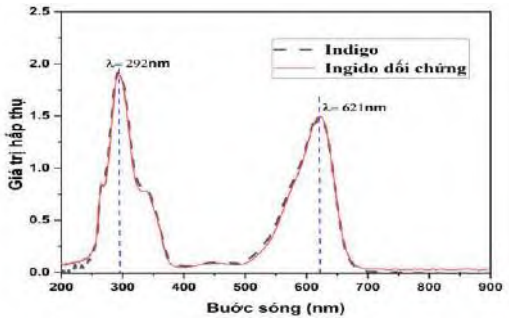
Phổ hấp thụ UV-Vis được đo bằng hệ đo AvaSpect Avantes. Mẫu indigo được hòa tan trong dung môi DMSO, trong khi huyền phù N-GQDs được phân tán trong ethanol. Phổ quang phát quang (PL) được đo trên máy quang phổ huỳnh quang FLS 1000 (Edinburgh Instrument). Phổ FTIR được thực hiện trên máy quang phổ Carry 630 FTIR (Agilent Technologies). Ảnh HR-TEM được đo trên hệ JEM 2100 (Joel).

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

2.1. Đặc trưng của Ingido sau khi tách chiết

Indigo sau khi được tách chiết từ lá cây Chàm có màu xanh chàm đậm, tơi xốp. Khi hòa tan trong dung môi DMSO, ta thu được dung dịch màu xanh chàm, không có lắng cặn, thể hiện trong Hình 1.

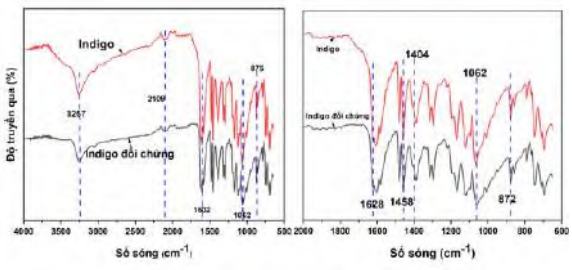
Hình 1: Lá cây chàm và bột Indigo tách chiết từ là chàm khi pha trong dung môi DMSO



Hình 2: Phổ hấp thụ UV-Vis của dung dịch Indigo và indigo đối chứng trong dung môi DMSO

Từ Hình 2, kết quả cho thấy sự tương đồng cao giữa hai phổ, với hai đỉnh hấp thụ cực đại đặc trưng. Đỉnh tại 292 nm tương ứng với sự chuyển dời điện tử nội phân tử đòi hỏi năng lượng cao, cụ thể chuyển dời n → π* là sự chuyển dời của electron từ orbital không liên kết (orbital n) của các nguyên tử dị vòng như oxy (O) và nitơ (N) sang orbital π* liên quan đến các nhóm chức tương ứng, trong khi chuyển dời π→π*

là sự chuyển dời của electron từ orbital liên kết π sang orbital π* trong các liên kết đôi C=C và C=O. Đỉnh này không đóng góp vào màu sắc của dung dịch indigo. Đỉnh tại 621 nm là đỉnh quyết định màu xanh lam của indigo, do sự chuyển dời điện tử π → π* trong toàn bộ hệ thống liên hợp của phân tử, tương ứng với khoảng cách năng lượng giữa orbital HOMO và LUMO. Các giá trị λ_{max} thu được hoàn toàn phù hợp với các nghiên cứu đã công bố trước đây, vốn ghi nhận các đỉnh hấp thụ của indigo trong khoảng 287-295 nm và 603-612 nm [6, 7]. Sự tương đồng giữa phổ đồ của mẫu chiết xuất và mẫu chuẩn đã khẳng định sản phẩm thu được chính là *indigo*.



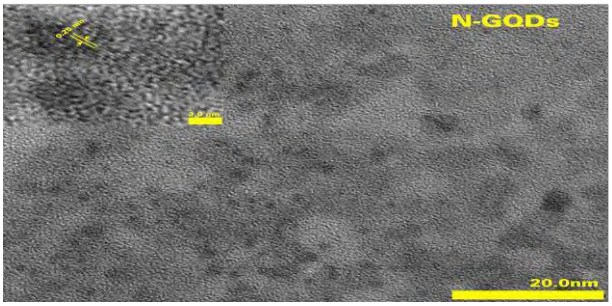
Hình 3: Phổ FTIR của Indigo và Indigo đối chứng

Phổ FT-IR của mẫu indigo (Hình 3) với dải hấp thụ mạnh và rộng tại 3275 cm^{-1} được gán cho dao động hóa trị của liên kết N-H trong nhóm amine bậc hai (> N-H) của vòng indigo, tại 1628 cm^{-1} đặc trưng dao động hóa trị của liên kết đôi C=O (carbonyl). Các đỉnh ở 1458 cm^{-1} và 1404 cm^{-1} tương ứng với các dao động hóa trị của liên kết C=C trong vòng thơm, tại 1394 cm^{-1} có thể được gán cho dao động biến dạng của liên kết N-H và C-H. Vùng "vân tay" dưới 1300 cm^{-1} cho thấy các đỉnh phức tạp, trong đó có thể nhận diện dao động hóa trị của liên kết C-N (alkyl amine) ở 1062 cm^{-1} và dao động uốn của liên kết C-H trên vòng thơm ở 875 cm^{-1}. Sự hiện diện rõ nét của các nhóm chức chứa nitơ (N-H, C-N) và carbon (C=O, C=C, C-H) đã khẳng định rằng bột indigo là một tiền chất lý tưởng, chứa đầy đủ các nguyên tố cần thiết cho quá trình tổng hợp N-GQDs.

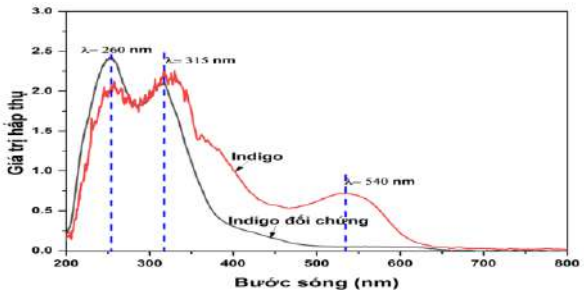
2.2 Đặc trưng cấu trúc và tính chất quang của N-GQDs sau khi chế tạo

Hình thái và cấu trúc tinh thể của các chấm lượng tử graphene pha tạp nitơ (N-GQDs) được khảo sát bằng hiển vi điện tử truyền qua độ phân giải cao (HR-TEM). Hình 4 là ảnh của một mẫu được chế tạo từ indigo lấy từ lá Chàm.

Từ Hình 4 cho thấy các hạt nano có dạng gần hình tròn với kích thước trung bình phân bố trong khoảng 3-4 nm. Ở độ phóng đại cao, hình ảnh hiển thị rõ các vạch mạng tinh thể song song và có trật tự, xác nhận tính chất đơn tinh thể của N-GQDs. Khoảng cách giữa các nguyên tử trong mặt mạng tinh thể đo được là 0,25 nm.



Hình 4: Ảnh HR-TEM của mẫu N-GQDs từ indigo chế tạo từ lá Chàm mèo.

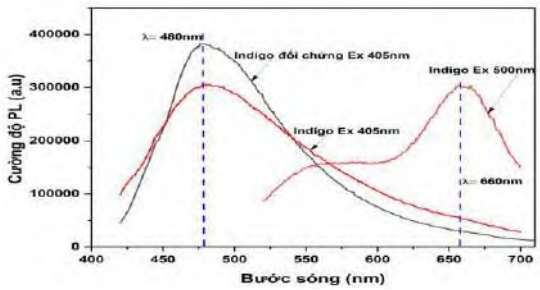


Hình 5: Phổ hấp thụ UV-Vis của N-GQDs từ Indigo và N-GQDs từ Indigo đối chứng

Phổ hấp thụ của các mẫu N-GQDs (Hình 5) cho thấy một sự khác biệt rõ rệt với tiền chất indigo. Các đỉnh hấp thụ đặc trưng của indigo tại 290 nm và 620 nm đã hoàn toàn biến mất. Thay vào đó, một đỉnh hấp thụ chính, cường độ mạnh xuất hiện tại λ ≈ 260 nm, tương ứng với sự chuyển mức năng lượng π-π* của các liên kết C=C trong vòng thơm của cấu trúc graphene [7-9]. Ngoài ra, quan sát được một vai hấp thụ tại λ ≈ 315 nm, được xem là sự chuyển mức năng lượng n-π*. Sự biến mất các đỉnh hấp thụ của tiền chất và sự xuất hiện của các đỉnh mới đặc trưng cho cấu trúc graphene là bằng chứng thuyết phục cho thấy quá trình carbon hóa indigo đã diễn ra thành công để hình thành N-GQDs.

Phổ quang phát quang (PL) của N-GQDs tổng hợp từ indigo được trình bày trên Hình 6. Khi kích thích tại bước sóng 405 nm, N-GQDs thể hiện một dải phát xạ huỳnh quang rộng và mạnh trong vùng 450-600 nm, với đỉnh cực đại tại ~480 nm (vùng phát xạ lam - lục). Đỉnh phát xạ này phù hợp và là đặc trưng cho các chấm lượng tử graphene pha tạp Nito (N-GQDs) khi được kích thích trong vùng ánh sáng tím,

như đã được ghi nhận trong các nghiên cứu trước đây [10, 11].



Hình 6: Phổ PL của mẫu N-GQDs từ Indigo và Indigo đối chứng

Cơ chế phát quang trong N-GQDs là một quá trình phức tạp, không chỉ bắt nguồn từ hiệu ứng giam giữ lượng tử trong mảnh nano graphene mà còn chịu ảnh hưởng mạnh mẽ từ các trạng thái bề mặt và sự hiện diện của các nhóm gắn, dính xung quanh cạnh rìa GQDs. Các nhóm chức chứa oxy (như -COOH, -OH), các khuyết tật trên bề mặt và cạnh rìa của N-GQDs tạo ra mức năng lượng defect định xứ bên trong vùng cấm, hoạt động như các "bẫy" năng lượng. Từ đấy các điện tử phục hồi về các trạng thái cơ bản, và phát xạ ra các photon với năng lượng tương ứng.

Trong trường hợp của N-GQDs, sự hiện diện của các nguyên tử nitơ tạo ra thêm các trạng thái năng lượng mới, làm thay đổi cấu trúc điện tử của vật liệu. Với nhiệt độ tổng hợp 160 °C, quá trình solvothermal có khả năng cao đã thúc đẩy sự hình thành các cấu trúc Nitơ dạng vòng bền vững như pyridinic-N và pyrrolic-N. Do đó, có thể đưa ra giả thuyết rằng sự phát quang mạnh mẽ quan sát được trong vùng 450-600 nm của mẫu N-GQDs chế tạo từ indigo là kết quả tổng hợp các chuyển dời phát xạ từ mức $\pi^* \rightarrow n$ (C = N), $N\pi^* \rightarrow n$ (C = N), mà các trạng thái n (C = N) là các trạng thái bề mặt, đặc biệt là vai trò của các tâm N (pyridinic/pyrrolic) được hình thành trong quá trình tổng hợp.

KẾT LUẬN

Chúng tôi đã thiết lập thành công quy trình tổng hợp Chấm lượng tử Graphene pha tạp Nitơ (N-GQDs) bằng phương pháp solvothermal từ indigo tự nhiên, được chiết xuất từ lá cây Chàm miền Bắc Việt Nam. Kết quả phân tích quang học cho thấy vật liệu N-GQDs thể hiện đặc tính phát quang (photoluminescence - PL) mạnh và đồng nhất trong vùng khả kiến (450-600 nm) dưới bước sóng kích thích 405 nm.

Để phát triển ứng dụng của vật liệu trong lĩnh vực y-sinh, các nghiên cứu thời gian tới sẽ tập trung vào: Khảo sát ảnh hưởng của các thông số tổng hợp nhằm tối ưu hóa hiệu suất lượng tử phát quang (PLQY). Sử dụng các kỹ thuật hiện đại như phổ quang điện tử tia X (XPS) và phổ tán sắc Raman để làm rõ cấu trúc và tính chất của N-GQDs.

Lời cảm ơn: Nghiên cứu này nhận được sự hỗ trợ trong khuôn khổ đề tài mã số KHCBVL.03/24-25.

Tài liệu tham khảo

1. L. Nguyen et. al., J. Ethnobiology and Ethnomedicine, 17(1), 45, (2021).
2. M.H. Karami et al., Inorganic Chemistry Communications, 161, 112032 (2024).
3. P.V. Ravi, et al., Coordination Chemistry Reviews, 493, 215270 (2023).
4. E. Platania, et. al., Anal. Bioanal. Chem., 407, 6505-6514 (2015).
5. W.Zhu, et al., Diamond & Related Materials, 116, 108395 (2021).
6. Y. Jiang, et al., Journal of Cleaner Production 374, 133935 (2022).
7. J. Zixin et. al., Molecules, 24, 3831 (2019).
8. E. Platania, et. al., Anal. Bional. Chem., 407, pp 6505-6514, (2015).
9. Lê Xuân Hùng, Phạm Thu Nga, Trịnh Thị Huế, Nguyễn Ngọc Trác, Chấm lượng tử graphen pha tạp Lưu huỳnh: Phương pháp chế tạo và tính chất quang, Tạp chí Khoa học và Công nghệ đại học Duy Tân 3 (52), 60-65 (2022).
10. N.T. Ngoc et al., J. Chem. & Applic., (2022).
11. H. Sun, et al., Materials Today, 16 (11), 433-443 (2013).

CẢM BIẾN CORTISOL TRONG MỒ HÔI SIÊU NHẠY DỰA TRÊN CNT-TFT TRÊN ĐẾ DẺO VỚI ĐIỆN CỰC CỔNG GRAPHEN XỐP

Nguyễn Vân Anh, Lê Khánh Toàn, Nguyễn Văn Thức, Nguyễn Anh Tuấn, Nguyễn Minh Ngọc, Nguyễn Xuân Viết*

Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội,
Số 19 Lê Thánh Tông, Hoàn Kiếm, Hà Nội

*Email: vietnx@vnu.edu.vn

Tóm tắt:

Cortisol, thường được gọi là "hormone căng thẳng", đóng vai trò then chốt trong điều hòa nội tiết và phản ứng sinh lý của cơ thể trước các tác nhân gây stress. Nồng độ cortisol trong dịch sinh học thường rất thấp (cỡ nano mol hoặc thấp hơn), gây khó khăn cho việc phát hiện nhanh chóng, đặc biệt đối với các thiết bị phân tích thu nhỏ hoặc tại điểm chăm sóc (point of care - POC). Trong nghiên cứu này, chúng tôi giới thiệu một cảm biến sinh học dựa trên tranzito màng mỏng ống nano cacbon (CNT-TFT) trên đế dẻo, kết hợp với điện cực cổng làm từ graphene xốp được biến tính bề mặt bằng aptamer đặc hiệu cortisol. Màng CNT được tổng hợp bằng phương pháp lắng đọng hơi hóa học (chemical vapor deposition - CVD) liên tục và chuyển lên cặp điện cực nguồn (source - S) - máng (drain - D) dạng răng lược (interdigitated electrode - IDE) vàng thông qua kỹ thuật ép nhiệt, đảm bảo độ sạch, đồng đều cao và khả năng kiểm soát độ dày chính xác. Cơ chế phát hiện dựa trên liên kết chọn lọc giữa aptamer và cortisol tại điện cực cổng, làm thay đổi điện trường tác động lên kênh dẫn CNT và dẫn đến sự suy giảm cường độ dòng điện tỷ lệ với nồng độ cortisol. Cảm biến đạt giới hạn phát hiện cực thấp và đáp ứng tuyến tính trong dải nồng độ từ 10,0 fM đến 1,0 μM. Nhờ độ nhạy cao, độ ổn định tốt, quy trình chế tạo đơn giản và chi phí thấp, nền tảng CNT-TFT kết hợp điện cực cổng graphene-aptamer thể hiện tiềm năng ứng dụng mạnh mẽ trong giám sát nồng độ cortisol trong mồ hôi cho các hệ thống chăm sóc sức khỏe cá nhân và chẩn đoán tại chỗ.

Từ khóa: Cảm biến sinh học, trazito hiệu ứng trường, ống nano carbon, cortisol, mồ hôi.

GIỚI THIỆU

Trong bối cảnh xã hội hiện đại với nhịp sống nhanh, áp lực công việc, căng thẳng (stress) tài chính và các yếu tố môi trường đô thị đang gia tăng, tỷ lệ người mắc căng thẳng mãn tính đã tăng đáng kể. Tổ chức Y tế Thế giới (WHO) đã xếp stress vào nhóm những thách thức sức khỏe hàng đầu do tác động nghiêm trọng đến cả sức khỏe tinh thần và thể chất [1, 2]. Việc theo dõi chính xác trạng thái căng thẳng có ý nghĩa quan trọng trong quản lý sức khỏe và phòng ngừa bệnh tật. Căng thẳng là phản ứng sinh lý tự nhiên giúp cơ thể duy trì cân bằng nội môi và chuẩn bị cho các thay đổi đột ngột [3]. Tuy nhiên, khi kéo dài, căng thẳng gây ra hàng loạt ảnh hưởng tiêu cực cả về tâm lý lẫn sinh lý, làm tăng nguy cơ rối loạn giấc ngủ, suy giảm miễn dịch, trầm cảm, bệnh tim mạch và tiểu đường [4, 5].

Một trong những chỉ dấu sinh học quan trọng phản ánh trạng thái căng thẳng là cortisol - hormone steroid được sản xuất bởi tuyến thượng thận, đóng vai trò trong điều hòa chuyển hóa năng lượng, duy trì huyết áp và điều chỉnh phản ứng miễn dịch. Nồng độ cortisol tăng cao kéo dài có liên quan đến nhiều vấn đề sức khỏe nghiêm trọng [4, 5]. Vì vậy, theo dõi chính xác nồng độ cortisol là cần thiết cho cả chẩn đoán lâm sàng và giám sát sức khỏe cộng đồng. Hiện nay, nồng độ cortisol có thể được xác định trong nhiều loại mẫu sinh học như máu [6, 7], nước tiểu, nước bọt [7] và gần đây là mồ hôi. Tuy nhiên, các phương pháp truyền thống thường đòi hỏi xử lý mẫu phức tạp, thiết bị phân tích cồng kềnh, thời gian dài và chi phí cao [8]. Điều này thúc đẩy sự phát triển của các cảm biến sinh học (biosensor) cho phép phát hiện cortisol nhanh chóng, chính xác và chi phí thấp, đặc biệt hữu ích cho phân tích tại điểm chăm sóc (point-of-care, POC).

Trong nghiên cứu này, chúng tôi phát triển cảm biến cortisol dựa trên tranzito hiệu ứng trường màng mỏng ống nano cacbon (CNT-TFT) trên đế dẻo. Thay vì sử dụng các quy trình vi chế tạo truyền thống yêu cầu phòng sạch, màng CNT tổng hợp bằng phương pháp lắng đọng hơi hóa học liên tục được chuyển lên cặp điện cực nguồn (S) - máng (D) dạng răng lược (IDE) vàng bằng kỹ thuật ép nhiệt. Khác với nhiều thiết kế TFT truyền thống, chúng

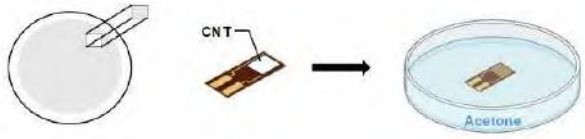
tôi không biến tính kênh dẫn mà biến tính điện cực cổng (G) làm từ graphene xốp được tổng hợp bằng khắc laser, kết hợp với aptamer đặc hiệu cortisol. Nhờ có ưu điểm độ dẫn điện cao, độ bền cơ học tốt, khả năng sản xuất hàng loạt và chi phí thấp, graphene xốp cho phép phát hiện cortisol thông qua sự thay đổi điện trường tại cổng, dẫn đến biến đổi dòng kênh dẫn CNT.

Nhờ cấu trúc linh hoạt, quy trình chế tạo đơn giản và hiệu suất phát hiện cao, cảm biến CNT-TFT với điện cực cổng graphene-aptamer hứa hẹn là một giải pháp khả thi cho giám sát cortisol trong mồ hôi theo thời gian thực, mở ra hướng phát triển các thiết bị chẩn đoán di động phục vụ chăm sóc sức khỏe cá nhân và quản lý căng thẳng chủ động.

THỰC NGHIỆM

Chế tạo tranzito hiệu ứng trường CNT-TFT

Trong nghiên cứu này, các điện cực nguồn và máng được chế tạo dưới dạng điện cực răng lược vàng trên nền polyimide (PI) nhằm đảm bảo độ linh hoạt cơ học và ổn định điện. Màng CNT được tổng hợp bằng phương pháp lắng đọng hơi hóa học liên tục trên màng lọc nitrocellulose, sau đó được cắt chính xác bằng laser theo kích thước kênh dẫn và chuyển lên vùng giữa hai điện cực nhờ kỹ thuật ép nhiệt. Lớp nitrocellulose được loại bỏ bằng acetone, tiếp tục rửa sạch hai lần và để khô tự nhiên ở nhiệt độ phòng.

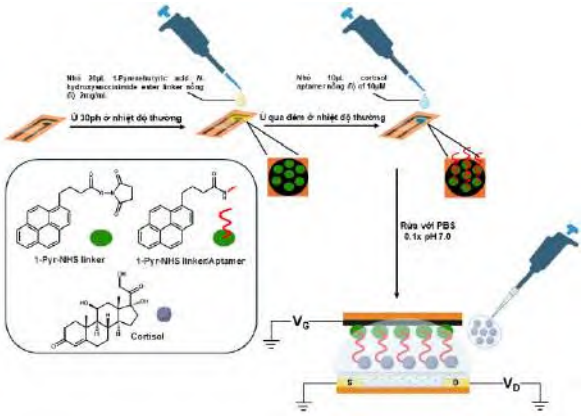


Hình 1: Quy trình chế tạo tranzito hiệu ứng trường

Chế tạo điện cực cổng (G) và gắn kết aptamer

Điện cực cổng được chế tạo từ graphene xốp bằng kỹ thuật khắc laser CO_2 trực tiếp trên nền đế dẻo (PI) dày 125 µm đã được làm sạch. Quá trình khắc được thực hiện bằng máy laser CO_2 (10,6 µm) với công suất 3,12 W, tốc độ 6,6 % và tần số 1000 PPI giúp carbon hóa bề mặt PI, tạo lớp graphene xốp có độ dẫn điện cao, cấu trúc ba chiều và tính linh hoạt cơ học. Sau đó, điện cực được làm sạch để loại bỏ hoàn toàn tạp chất, đảm bảo bề mặt hoạt tính ổn định cho quá trình biến tính tiếp theo [9, 10].

Quá trình biến tính được thực hiện bằng cách ủ điện cực graphene xốp trong dung dịch trong dung dịch 1-Pyrenebutyric acid N-hydroxysuccinimide ester (1-Pyr-NHS, 2,0 mg/mL) ở điều kiện phòng trong 30 phút. Tác nhân 1-Pyr-NHS có khả năng liên kết π-π mạnh với mạng lưới graphene, đồng thời cung cấp nhóm chức NHS ester để gắn kết cộng hóa trị với nhóm amin của phân tử nhận biết sinh học. Điện cực sau đó được rửa bằng DMF, sấy khô bằng argon, rồi tiếp tục ủ qua đêm với dung dịch aptamer đặc hiệu cortisol (5,0 µM), cho phép hình thành liên kết cộng hóa trị bền vững giữa aptamer và lớp 1-Pyr-NHS trên bề mặt graphene. Cuối cùng, điện cực được rửa bằng dung dịch đệm PBS (10 mM, pH 7,0) và sấy khô trước khi tiến hành các phép đo I-V và I-t nhằm đánh giá hiệu năng của cảm biến.



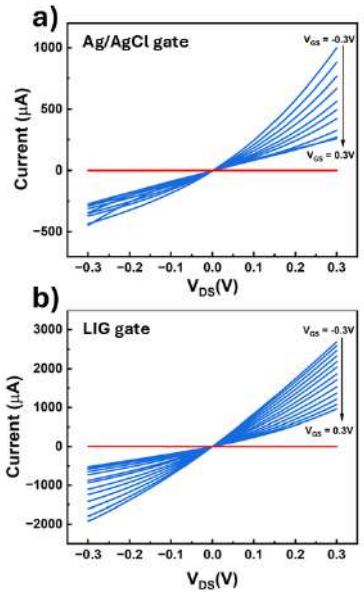
Hình 2: Quy trình gắn kết phân tử sinh học và thiết lập hệ đo

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

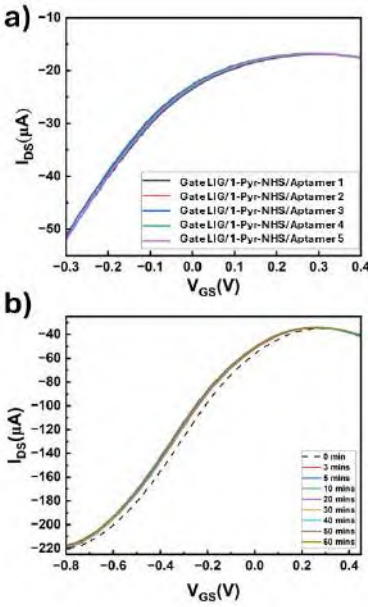
Đặc tính điện của LIG gate với CNT-TFT

Trong nghiên cứu này, chúng tôi phân tích đặc tính I_D-V_D của CNT-TFT được phân tích trong dung dịch đệm PBS 10 mM (pH 7,,0) với hai loại điện cực cổng khác nhau nhằm đánh giá ảnh hưởng đến hiệu suất thiết bị trong ứng dụng điện tử sinh học. Kết quả ở Hình 3(a) và 3(b) cho thấy đặc tuyến I-V của CNT-TFT với điện cực cổng Ag/AgCl và điện cực cổng LIG (điện cực graphene tổng hợp bằng laser) đều cho thấy đáp ứng tuyến tính rõ trong khoảng V_G từ -0,3 V đến 0,3 V, khẳng định sự tiếp xúc điện tốt giữa điện cực và kênh dẫn. Giữa hai cấu hình điện cực cổng tồn tại sự khác biệt rõ rệt: Ag/AgCl (Hình 3a) cho dòng tối đa khoảng ±1000 µA, trong khi LIG (Hình 3b) đạt tới ±3000 µA.

Sự vượt trội này bắt nguồn từ cấu trúc xốp và diện tích bề mặt lớn của LIG, làm tăng điện dung cổng và thúc đẩy tích tụ hạt tải trong kênh CNT, qua đó cải thiện đáng kể độ dẫn điện. Kết quả cho thấy CNT-TFT dùng LIG vừa duy trì tiếp xúc Ohmic tốt vừa nâng cao hiệu suất, khẳng định tiềm năng trong cảm biến điện hóa và thiết bị điện tử linh hoạt.



Hình 3: I_D - V_D (màu xanh) và I_G - V_D (màu đỏ) của CNT-TFT trong PBS 10,0 mM pH = 7,0 ở các V_{GS} khác nhau a) Gate Ag/AgCl; b) Gate LIG

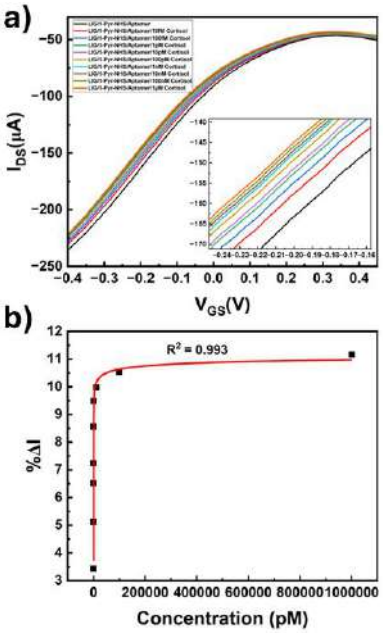


Hình 4: a) I_D - V_G của CNT-TFT với 5 gate LIG/1-Pyr-NHS/Aptamer khác nhau (V_{DS} = -0.05 V); b) I_D - V_G của CNT-TFT với 1 gate LIG/1-Pyr-NHS/Aptamer ở các thời gian chờ khác nhau (V_{DS} = -0.05 V)

Hình 4 trình bày đặc tính I_{DS}-V_{GS} của CNT-TFT trong các điều kiện khác nhau nhằm đánh giá tính tái lập và độ ổn định của điện cực cổng LIG đã biến tính. Ở Hình 4a biểu diễn các đường cong I_{DS}-V_{GS} của CNT-TFT với điện cực 5 điện cực cổng LIG-1-Pyr-NHS/Aptamer khác nhau trong dung dịch đệm PBS 10 mM (pH 7,0) thể hiện sự trùng lặp gần như hoàn toàn giữa nhiều thiết bị, chứng tỏ quy trình chế tạo và biến tính có độ tái lập cao, sai lệch hiệu suất rất nhỏ (< 10 %). Điều này khẳng định sự ổn định bề mặt và tính chất điện hóa đồng nhất, đặc biệt quan trọng cho ứng dụng cảm biến sinh học. Hình 4b cho thấy độ ổn định theo thời gian của CNT-TFT với điện cực cổng LIG/1-Pyr-NHS/Aptamer trong đệm PBS 10 mM (pH 7,0) ở các khoảng chờ khác nhau. Các đường cong I_D-V_G gần như không thay đổi từ 3-60 phút, chứng minh tính ổn định điện rất cao. Điều này khẳng định điện cực LIG biến tính aptamer duy trì đặc tính điện trong suốt quá trình theo dõi mà không xảy ra sự suy giảm nào.

Cảm biến LIG/1-Pyr-NHS/Apatmer-CNT-TFT khi có mặt Cortisol

Trong nghiên cứu này, các phép đo xác định nồng độ cortisol được thực hiện dưới cùng một điều kiện đó là thời gian phản ứng giữa cortisol và phân tử aptamer trên cảm biến LIG/1-Pyr-NHS/Aptamer-CNT-TFT là 3 phút. Hình 5a) cho thấy I_{DS} giảm khi tăng nồng độ cortisol từ 10.0 fM đến 1.0 μM . Điều này có thể giải thích bởi khi aptamer có phản ứng bắt dính đặc hiệu với cortisol sẽ làm thay đổi cấu trúc của điện cực cổng làm ảnh hưởng đến quá trình vận chuyển điện tích trong kênh. Do cortisol là một phân tử trung tính, kỵ nước, sự gắn kết này với lớp aptamer mang điện tích âm làm giảm mật độ điện tích âm hiệu dụng tại cổng [11]. Điều này dẫn đến sự thay đổi thế cổng và làm giảm sự trao đổi điện tích giữa cổng và kênh dẫn gây ra sự giảm của I_{DS}.



Hình 5: a) I_D-V_G của LIG/1-Pyr-NHS/Aptamer-CNT-TFT trước và sau khi contact với Cortisol trong đệm PBS 10,0 mM pH 7,0 ở nhiều nồng độ khác nhau (V_{DS} = -0,05 V); b) Đường chuẩn quan hệ giữa % thay đổi so với cường độ ban đầu và nồng độ cortisol của điện cực LIG/1-Pyr-NHS/Aptamer-CNT-TFT trong PBS 10,0 mM pH 7,0 ở Vgs = -0,2 V

Hình 5b trình bày đường chuẩn mối quan hệ giữa phần trăm thay đổi cường độ dòng điện ban đầu (%ΔI) và nồng độ cortisol, được mô hình hóa bằng phương trình Langmuir:

$$\%\Delta I = \left(\frac{11.64459 \times 1.14239 \times x^{(1-0.80743)}}{1 + 1.14239 \times x^{(1-0.80743)}}\right)$$

với: x là nồng độ cortisol (pM).

Đường chuẩn này tóm tắt sự thay đổi cường độ dòng với nồng độ cortisol tính bằng pM với R^2 = 0,993. Cảm biến LIG/1-Pyr-NHS/Aptamer-CNT-TFT thể hiện phạm vi tuyến tính rộng trong khoảng từ 10,0 fM đến 1,0 µM, với nồng độ thấp nhất có thể đo được ~10,0 fM.

So sánh khoảng hoạt động và giới hạn phát hiện hoặc nồng độ thấp nhất có thể đo được của cảm biến cortisol trong nghiên cứu này và các cảm biến đã được công bố được đưa ra tại Bảng 1.

Bảng 1: So sánh cảm biến cortisol trong nghiên cứu này với các cảm biến đã được công bố

Điện cực	Khoảng hoạt động	Giới hạn phát hiện	Ref
LIG/1-Pyr-NHS/Aptamer-CNT-TFT	10,0 fM - 1,0 µM	10,0 fM	NCN
Extended-gate FET	1,0 nM - 10,0 µM	0,2 nM	12
Extended-gate AlGaN/GaN HEMT	1,0 nM - 100,0 µM	100 fM	13
Anti-cortisol IgG/PPyNT FET	0,27 nM - 100,0 nM	0,27 nM	14

KẾT LUẬN

Chúng tôi đã chế tạo thành công CNT-TFT với điện cực cổng được tạo từ graphene xốp tổng hợp bằng phương pháp khắc laser CO_2, hoàn toàn không yêu cầu phòng sạch hoặc các quy trình vi chế tạo phức tạp. CNT-TFT ứng dụng để phát triển cảm biến sinh học phát hiện cortisol, đạt phạm vi hoạt động tuyến tính rất rộng và độ nhạy cao, với giới hạn phát hiện cực thấp xuống tới 10,0 fM. Các kết quả ban đầu cho thấy phương pháp chế tạo này mang lại tiềm năng lớn trong việc phát triển các thiết bị điện tử linh hoạt, có thể đeo được, phục vụ giám sát sức khỏe tại chỗ với chi phí thấp, đồng thời duy trì độ chính xác và độ tin cậy cao.

Lời cảm ơn: Công trình này được thực hiện với sự tài trợ của Bộ KHCN thông qua đề tài mã số ĐTĐL.CN-110 21.

Tài liệu tham khảo

1. M. L. Wainberg et al., Curr Psychiatry Rep, 19, 28 (2017).
2. A. Koinis et al., Health Psychol Res, 3, 1984 (2015).
3. B. Chu et al., StatPearls (2024).
4. D. Meyer et al., Psychoneuroendocrinology, 121, (2020).
5. E. Knezevic et al., Cells 12, 2726 (2023).
6. A. Kaushik et al., Biosens Bioelectron 53, 499-512 (2014).
7. U. Turpeinen et al., Best Pract Res Clin Endocrinol Metab, 27, 795-801 (2013).
8. V. Vignesh et al., ACS Sens., 9, 1666-1681 (2024).
9. T.N. Bach et al., Vietnam Journal of Food Control, 7, 12-23 (2024).
10. N.T.H. Le et al., AIP Adv, 14, 25034 (2024).
11. A. Stuber et al., ACS Nano, 18, 2552-2563 (2024).
12. S. Sheibani et al.,Commun Mater, 2 (2021).
13. B. Xu et al., Analyst, 149, 958-967 (2024).
14. K.H. Kim et al., Micromachines, 11, 439 (2020).

TĂNG CƯỜNG CÁC ĐẶC TÍNH ĐIỆN HÓA BẰNG PHƯƠNG PHÁP BIẾN TÍNH BỀ MẶT VỚI HỆ VẬT LIỆU $NiFe_2O_4$ CHẾ TẠO BẰNG PHƯƠNG PHÁP THỦY NHIỆT KẾT HỢP VI SÓNG Ở ĐIỆN CỰC IN LƯỚI THƯƠNG MẠI

Ông Văn Hoàng[1,2], Ngô Xuân Đinh[1], Lê Anh Tuấn[1,*]

[1]Viện nghiên cứu Nano, Trường Kỹ thuật Phenikaa, Đại học Phenikaa, ĐườngNguyễn Trác, Dương Nội, Hà Nội
[2]Khoa khoa học ứng dụng, Trường Đại học Công nghệ Giao thông Vận tải, Triều Khúc, Thanh Xuân, Hà Nội

*Email: hoangov@utt.edu.vn và tuan.leanh@phenikaa-uni.edu.vn

Tóm tắt:

Hạt nano sắt từ $NiFe_2O_4$ (NFO) đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp thủy nhiệt kết hợp vi sóng nhằm định hướng ứng dụng điện hóa trong phát hiện thuốc kháng sinh, thuốc trừ sâu, kim loại nặng. Kích thước và hình dạng hạt NFO được điều khiển thông qua quá trình xử lý nhiệt. Các đặc trưng của hạt nano sắt từ NFO chế tạo được khảo sát bằng phổ nhiễu xạ tia X (XRD), ảnh hiển vi điện tử quét (SEM). Kết quả cho thấy kích thước hạt, hình thái bề mặt và tính chất từ của hạt NFO bị ảnh hưởng nhiệt độ thủy nhiệt. Trong báo cáo này, hạt NFO sử dụng hiệu quả trong quá trình biến tính bề mặt điện cực hoạt động nhằm nâng cao tính chất điện hóa của điện cực trần SPE thương mại. Kết quả nghiên cứu tính chất điện hoá cho thấy sự cải thiện vượt trội của các thông số động học liên quan đến phản ứng oxi hóa-khử dưới sự hiện diện của đầu dò oxi hoá khử chuẩn $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$ ở các điện cực được biến tính. Điều này giúp ích rất lớn trong việc định hướng phát triển các vật liệu phù hợp với nhu cầu sử dụng thực tế trong các ứng dụng cảm biến điện hóa.

Từ khóa: Hạt nano sắt từ $NiFe_2O_4$, phương pháp thủy nhiệt - vi sóng, cảm biến điện hóa.

GIỚI THIỆU

Trong những năm gần đây, nhiều giải pháp công nghệ đã được nghiên cứu phát triển nhằm nâng cao tính chất điện hoá và mở rộng tiềm năng sử dụng của các điện cực thương mại trong ứng dụng cảm biến điện hoá thông minh. Đối mặt với những hạn chế trong quá trình vận chuyển electron và thiếu hụt các vị trí tâm hoạt động ở điện cực thương mại trần, sự biến tính của bề mặt điện cực với các vật liệu nano chức năng có độ dẫn cao và hoạt động xúc tác điện mạnh mẽ hay sự cải thiện các đặc tính nội tại của điện cực được biến tính được xem là những giải pháp hiệu quả, đơn giản và chi phí thấp [1]. Vì thế, cho đến nay giải pháp biến tính bề mặt điện cực làm việc với các vật liệu nano vẫn là hướng nghiên cứu chính và được quan tâm nhiều nhất.

Việc sử dụng các hạt nano kim loại, oxit kim loại (Au, Ag ,Fe_2O_3) [1-3], các hạt nano ferrit spinel (MFe_2O_4, M= Co, Ni, Mn) [4-5], vật liệu carbon để biến tính bề mặt điện cực in lưới trần đã mang lại nhiều kết quả ấn tượng. Theo nghiên cứu của S. Jahani [6] và các cộng sự đã sử dụng các hạt nano $NiFe_2O_4$ để biến đổi bề mặt điện cực nhằm mục đích phát hiện nhạy cảm sự có mặt của axit ascorbic và nitrit. Nghiên cứu của S. Jahani chỉ ra rằng tác động của điện cực biến tính bằng NFO không chỉ làm tăng phản ứng dòng điện mà còn làm giảm thế oxy hóa của chất phân tích [6]. Nó mang đến một phạm vi nồng độ tuyến tính rộng hơn 5×10^{-7} - 1×10^{-4} M, tương ứng với giới hạn phát hiện là 1×10^{-7} M. Dựa trên xu hướng nghiên cứu này, vật liệu NFO đã được đề xuất tổng hợp và sử dụng để biến tính bề mặt điện cực. Trong nghiên cứu này, chúng tôi đề xuất quy trình chế tạo NFO bằng phương pháp thủy nhiệt kết hợp vi sóng. Sự kết hợp này cho phép kiểm soát kích thước hạt, hình thái và độ tinh khiết pha, đồng thời rút ngắn đáng kể thời gian tổng hợp so với thủy nhiệt truyền thống.

THỰC NGHIỆM

Hóa chất, thiết bị

Sắt (III) clorua ($FeCl_3.6H_2O$), niken colrua ($NiCl_2.6H_2O$), natri hidroxit (NaOH 96 %), kali clorua (KCl 99,5 %) được cung cấp từ Xilong Scientific Co. Ltd. và Beijing Chemicals Co. Ltd., Trung Quốc. Các hóa chất $K_3(Fe(CN)_6)$, $K_4(Fe(CN)_6.3H_2O$ được mua từ Sigma-Aldrich. Điện cực in lưới (SPE) thương mại được cung cấp bởi Công ty DS Dropsens, Tây Ban Nha.

Quy trình chế tạo hạt nano $NiFe_2O_4$

Trộn dung dịch $FeCl_3.6H_2O$ nồng độ 2,6 M và $NiCl_2.6H_2O_2$ nồng độ 1,8 M trong bình có khuấy từ, gia nhiệt ổn định ở 60 ^oC. Sau đó dung dịch NaOH 3M được nhỏ từ từ vào bình đựng hỗn hợp để điều chỉnh pH hỗn hợp đến giá trị 9 thì ngừng nhỏ. Hỗn hợp sau khi khuấy trộn thêm 30 phút được cho vào bình thủy nhiệt có hỗ trợ của vi sóng ở các nhiệt độ khác nhau 140 ^oC, 160 ^oC và 180 ^oC trong thời gian 20 phút. Chất rắn kết tủa trong dung dịch được rửa nhiều lần bằng nước cất, sau đó sấy tại 80 ^oC trong thời gian 5 h. Cuối cùng mẫu được ủ ở nhiệt độ 500 ^oC trong thời gian là 2 h.

Chuẩn bị điện cực biến tính bởi vật liệu $NiFe_2O_4$

Lấy 10 mg vật liệu NFO phân tán vào 10 mL nước cất hai lần bằng bể siêu âm để đảm bảo sự phân tán đồng đều và thu được hỗn hợp đồng nhất với nồng độ là 1 mg mL^{-1}. Tiếp đó, 6 µL của mỗi dung dịch hỗn hợp vật liệu trên được nhỏ vào bề mặt điện cực hoạt động của điện cực SPE trần. Sau đó, các điện cực này được sấy khô ở 40 ^oC để bay hơi hết nước còn lại trên bề mặt điện cực.

Phân tích các đặc tính của vật liệu

Sự hình thành hạt, cấu trúc và các đặc trưng hóa lí của hạt nano NFO được nghiên cứu bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM), nhiễu xạ tia X (XRD).

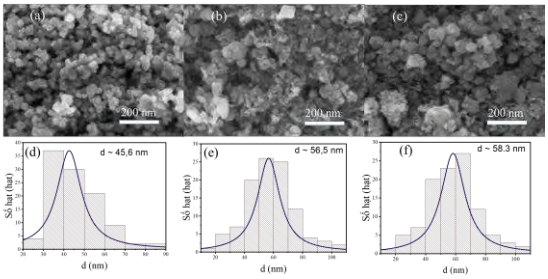
Đánh giá tính chất điện hóa của các điện cực

Các phép đo điện hóa được thực hiện trên hệ thống điện hóa 3 điện cực PalmSens 4 với sự hỗ trợ của phần mềm PalmSens 4.8 từ Metrohm. Phép đo CV, khoảng thế khảo sát là từ -0,3 V đến 0,6 V ở tốc độ quét từ 20-70 mV s^{-1} trong môi trường dung dịch KCl 0,1 M chứa 5 mM của chất chuẩn Fe^{3+}/Fe^{2+}. Tương tự, phép đo phổ tổng trở cũng đã được tiến hành trên các điện cực khác nhau trong khoảng tần số từ 0,01-50 kHz.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

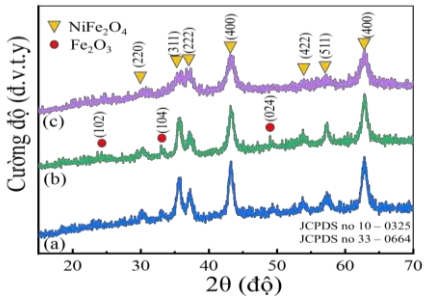
Ảnh hiển vi điện tử quét (SEM)

Hình thái và kích thước hạt nano NFO được khảo sát bằng ảnh hiển vi điện tử quét (Hình 1). Ở 140 °C (Hình 1a), các hạt quan sát được có dạng gần cầu, biên hạt rõ ràng, kích thước trung bình ≈ 45,6 nm, cho thấy sự phân tán tốt và kích thước khá đồng đều. Khi tăng nhiệt độ thủy nhiệt lên 160 °C và 180 °C (Hình 1b, c), ngoài các hạt dạng cầu còn xuất hiện nhiều cụm hạt dị thể với hình dạng không đồng nhất; kích thước trung bình lần lượt tăng lên là ≈ 56,5 nm và ≈58,3 nm. Đồng thời, hiện tượng kết tụ hạt trở nên rõ rệt hơn. Như vậy, kết quả phân tích SEM cho thấy sự gia tăng nhiệt độ thủy nhiệt dẫn đến sự phát triển kích thước hạt, xu hướng biến đổi hình thái từ gần cầu sang đa dạng hơn, đồng thời làm giảm mức độ phân tán của hệ hạt nano NFO.



Hình 1: Ảnh SEM của mẫu NFO ở các nhiệt độ khác nhau (a) 140 ^oC, (b) 160 ^oC, (c) 180 ^oC; phân bố kích thước hạt của mẫu

Giản đồ nhiễu xạ tia X



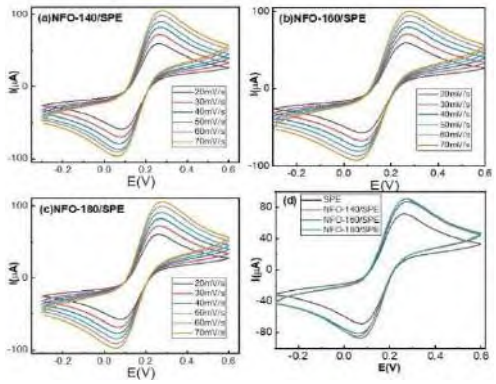
Hình 2: Giản đồ XRD của mẫu NFO ở các nhiệt độ khác nhau (a) 140 ^oC, (b) 160 ^oC, (c) 180 ^oC

Hình 2 là giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu NFO được chế tạo ở các nhiệt độ thủy nhiệt khác nhau, có thể nhận thấy sự hình thành và phát triển cấu trúc tinh thể phụ thuộc vào nhiệt độ tổng hợp. Hình 2 (a), (b) lần lượt là các thủy nhiệt ở nhiệt độ 140 °C và 160 °C. Từ giản đồ nhiễu xạ ta thấy ở hai nhiệt độ này xuất hiện các đỉnh đặc trưng cho cấu trúc spinel lập phương của NFO (các mặt phẳng có chỉ số Miller (hkl) lần lượt là (220), (311), (400), (422), (511) và (440) tương ứng với các góc 2θ ≈ 30,3°, 35,7°, 43,4°, 53,8°, 57,3° và 62,9° theo thẻ chuẩn JCPDS 10-0325). Các đỉnh nhiễu xạ này sắc nét chứng tỏ mẫu có độ kết tinh cao. Ngoài các đỉnh đặc trưng cho cấu trúc spinel lập phương của NFO

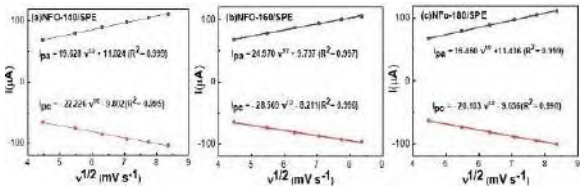
còn xuất hiện thêm một số nhiễu xạ khác tại các góc 2θ ≈ 33,2°, 35,6° và 49,5°, được cho là đỉnh nhiễu xạ của các mặt tinh thể (104), (110) và (024) của α- Fe_2O_3 (hematite) theo thẻ chuẩn JCPDS 33 - 0664. Điều này cho thấy ở nhiệt độ thủy nhiệt thấp, phản ứng tạo pha spinel chưa hoàn toàn, dẫn đến sự đồng tồn tại của Fe_2O_3 như một pha phụ. Khi nâng nhiệt độ thủy nhiệt lên 180 °C (Hình 2 (c)), các đỉnh đặc trưng của Fe_2O_3 biến mất, phổ XRD chỉ còn lại các đỉnh nhiễu xạ phù hợp với NFO, đỉnh nhiễu xạ kém sắc nét hơn so với mẫu 140 ^oC và 160 ^oC. Kết quả này phản ánh quá trình kết tinh ở nhiệt độ thấp tốt hơn, mức độ trật tự mạng tinh thể giảm khi nhiệt độ xử lý ở 180 ^oC. Về mặt cơ chế, ở nhiệt độ thấp, động học phản ứng và quá trình khuếch tán cation Ni^{2+}, Fe^{3+} trong mạng tinh thể chưa đủ mạnh để chuyển toàn bộ tiền chất oxit sắt thành cấu trúc spinel, dẫn đến sự tồn dư hematite; khi đạt 180 °C, năng lượng nhiệt cung cấp đủ để hoàn tất quá trình tái sắp xếp ion trong mạng, cho phép hình thành hoàn toàn cấu trúc spinel nghịch đảo. Tuy nhiên khi nhiệt cung cấp tăng thì mức độ trật tự của tinh thể lại giảm. Như vậy, kết quả XRD khẳng định rằng quá trình tăng nhiệt độ thủy nhiệt không chỉ quyết định đến độ tinh khiết pha mà còn ảnh hưởng đến độ kết tinh của NFO.

Đặc trưng điện hóa

Kết quả Hình 3 cho thấy tất cả các điện cực khảo sát đều có sự hiện diện của 1 cặp đỉnh oxi hóa - khử thuận nghịch trong khoảng thế quét từ -0,3 V đến 0,6 V. Theo đó, cặp đỉnh thuận nghịch này xuất hiện là do phản ứng oxi hóa khử của các ion Fe^{3+} và Fe^{2+} trong dung dịch điện ly. Tuy nhiên, khi xem xét và so sánh giá trị cường độ dòng điện thu được ở tốc độ quét 50 mVs^{-1}, chúng ta ghi nhận được một sự khác biệt đáng kể giữa điện cực trần SPE và các điện cực biến tính bằng vật liệu NFO. Cụ thể, giá trị I (μA) đo được ở điện cực NFO-140/SPE, NFO-160/SPE và NFO-180/SPE đạt khoảng 99,95 μA và 98 μA, cao hơn khá nhiều so với giá trị 79 μA ở điện cực SPE trần. Điều này chứng tỏ, việc biến tính bề mặt điện cực bằng vật liệu NFO đã mang lại sự cải thiện tích cực trong tích chất điện hóa của các điện cực biến tính. Hình 3a, 3b và 3c dòng oxy hóa khử (I_{pa} và I_{pc}) của cả ba điện cực NFO-140/SPE, NFO-160/SPE và NFO-180/SPE đều tăng đồng thời với sự tăng tốc độ quét. Đặc biệt, mối quan hệ tuyến tính của I_{pa} và I_{pc} với $v^{1/2}$ đã được ghi nhận trên cả ba điện cực biến tính. Điều này chứng minh thêm rằng phản ứng của các phân tử đầu dò trên bề mặt điện cực biến tính là một quá trình kiểm soát khuếch tán [1, 7]. Mối quan hệ tuyến tính này được biểu thị bằng các phương trình đường thẳng như trong Hình 4.



Hình 3: Đường cong CV trên các điện cực biến tính trong 0.1M KCl chứa 5 mM $Fe(CN)_6^{3-/4-}$ ở các tốc độ quét khác nhau từ 20-70 mV s^{-1}



Hình 4: Phương trình đường thẳng hồi quy giữa I và $v^{1/2}$ cho các điện cực

Dựa trên mối quan hệ tuyến tính và các phương trình hồi quy đã được xây dựng, giá trị thông số diện tích bề mặt điện hóa (EASA) cho cả ba điện cực biến tính đã được xác định bằng cách sử dụng phương trình Randles Sevcik [9]:

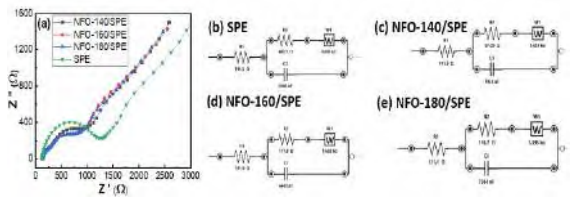
$$I = 2{,}69\times10^5\times n^{3/2}AD^{1/2}v^{1/2}C$$

Ở đây, n là số electron được trao đổi, A là diện tích bề mặt hoạt hóa, D là hệ số khuếch tán (D = $6{,}5\times10^{-6}$ cm^2s^{-1}), v là tốc độ quét và C là nồng độ. Kết quả tính toán được cho thấy, giá trị EASA ở các điện cực biến tính cao hơn khá nhiều so với điện cực SPE trần (Bảng 1). Trong đó, điện cực NFO-140/SPE đạt giá trị diện tích cao nhất với khoảng 0,125 cm^2. Rõ ràng trong trường hợp này, với sự biến tính bề mặt bằng các vật liệu nano tổ hợp sở hữu diện tích bề mặt riêng cao, giao diện tiếp xúc phong phú đã giúp cải thiện đáng kể diện tích bề mặt điện hóa của bề mặt điện cực. Ngoài ra, phép đo phổ tổng trở điện hoá cũng đã được thực hiện để nghiên cứu và đánh giá dung lượng chuyển dịch điện tích hay điện trở chuyển dịch điện tích (R_{ct}) trên các lớp của bề mặt điện cực đề xuất. Hình 5 cho thấy giản đồ Nyquist ghi nhận được của các

điện cực khác nhau trong dung dịch điện ly 0,1 M KCl. Theo quan sát Hình 5, điện cực trần SPE sở hữu vòng bán nguyệt có đường kính lớn nhất ở tần số quét cao, tương ứng với giá trị R_{ct} tính toán được là 880,7 Ω khi fit theo mô hình giản đồ mạch Randles. Trái lại, giá trị này ở ba điện cực biến tính NFO-140/SPE, NFO-160/SPE và NFO-180/SPE lần lượt là 97,1 117,8 và 110,7 Ω. Thú vị hơn, giá trị hằng số tốc độ dịch chuyển electron ở tất cả các điện cực đề xuất cũng đã được xác định thông qua phương trình [4, 7]:

$$k_{et} = RTn^2F^2R_{ct}AC_o$$

với R, T và F là các giá trị hằng số thông thường. Theo đó, giá trị k_{et} tính toán được trên các điện cực đề xuất lần lượt đạt 0,00061, 0,00439, 0,003883 và 0,00396 cho điện cực SPE trần, điện cực biến tính NFO-140/SPE, NFO-160/SPE và NFO-180/SPE. Rõ ràng, với các các kết quả được tính toán, cho thấy việc hưởng lợi từ việc sở hữu giá trị EASA cao, giá trị điện trở R_{ct} nhỏ và hằng số tốc độ chuyển dịch electron cao đã giúp các điện cực biến tính đạt được giá trị dòng đáp ứng cao nhất. Kết quả này cũng chứng minh điện cực biến tính bởi vật liệu NFO làm cho phản ứng chuyển electron nhanh hơn và dễ dàng hơn trên bề mặt điện cực, cũng như tăng cường hiệu quả giao diện tiếp xúc và diện tích bề mặt hoạt động điện hoá trên các điện cực biến tính.



Hình 5. (a): Giản đồ Nyquist của các điện cực khác nhau; (b,c,d,e): Mạch tương đương theo mô hình mạch Randles của các điện cực

Để chi tiết hơn về bản chất của những cải tiến vượt trội trong các tính chất điện hoá của điện cực được biến tính bằng vật liệu NFO-140 ^oC, một số giả thuyết đã được đưa ra như sau: Đầu tiên là do ở 140 °C NFO có kích thước hạt nhỏ nhất và phân bố kích thước đồng đều, đồng thời hầu như không bị kết tụ mạnh nên cung cấp một diện tích bề mặt hoạt động điện hoá lớn. Thứ hai là NFO ở 140 ^oC còn tồn tại một lượng nhỏ α-Fe_2O_3, pha này có thể đóng vai trò tăng cường khả năng xúc tác điện hóa. Thứ ba, từ phổ XRD cho thấy mẫu 140 °C có đỉnh nhiễu xạ sắc nét, phản ánh mức độ kết tinh cao và mạng tinh thể trật tự giúp tăng khả năng dẫn điện tử và dẫn ion qua vật liệu.

Bảng 1: Sự so sánh giữa các giá trị cường độ đáp ứng dòng, R_{ct}, EASA và k_{et} của các điện cực

Điện cực	I (μA)	R_{ct} (Ω)	EASA (cm^2)	K_{et}
SPE	79	880,7	0,099	0,00061
NFO-140	99	97,1	0,125	0,00439
NFO-160	95	117,8	0,118	0,00383
NFO-180	98	110,7	0,122	0,00396

KẾT LUẬN

Hạt nano NFO được chế tạo thành công bằng phương pháp thủy nhiệt kết hợp vi sóng giúp giảm thời gian làm mẫu so với thủy nhiệt truyền thống. Hạt NFO có dạng gần cầu, kích thước trung bình $\approx 45{,}6\,nm$ đến $58{,}3\,nm$. Quan trọng hơn, thông qua việc đánh giá các đặc trưng điện hoá trên hệ thống Palmsens 4 bằng các phép đó CV và EIS, điện cực được biến tính bằng vật liệu NFO cho thấy những cải tiến vượt trội trong hàng loạt các thông số động học ở phản ứng oxi hoá khử của các phân tử đầu dò $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ như giá trị EASA, R_{ct} và k_{et}, trong đó điện cực biến tính bằng vật liệu NFO ở 140 ^oC thể hiện sự tăng cường tốt hơn.

Tài liệu tham khảo

1. T.N. Pham et al., Analytica Chimica Acta, 1229, 340398 (2022)
2. N.T. Hue et al., Journal of Electronic Materials, 51, 1669-1680 (2022).
3. T. Xiao et al., Talanta, 206, 120210 (2020).
4. V.M. Tien et al., Sensors and Actuators A: Physical, 359, 114544 (2023).
5. V.H. Ong et al., Journal of Alloys and Compounds, 949, 169880 (2023).
6. J. Shohreh, Analytical and Bioanalytical Electrochemistry, 10, 739-750 (2018).
7. T.N. Pham et al., Langmuir, 37, 12059-12070 (2021).

TỔNG HỢP TÍNH CHẤT QUANG CỦA VẬT LIỆU HUỲNH QUANG PHÁT XẠ ĐỎ ỨNG DỤNG CHO LED CHUYÊN DỤNG TRONG NÔNG NGHIỆP

Nguyễn Thị Kim Chi[1], Nguyễn Trần Yến Vy[1], Tô Võ Hoài Phong[1], Đào Xuân Việt[2], Nguyễn Đức Trung Kiên[3], Đinh Mạnh Tiến[2,4,*]

[1]Khoa Khoa học Tự nhiên, Đại học Cần Thơ, Khu 2, Đường 3/2, Ninh Kiều, Cần Thơ
[2]Khoa Vật liệu điện tử và linh kiện, Trường Vật liệu, Đại học Bách khoa Hà Nội, Số 1 Đại Cồ Việt, Bạch Mai, Hà Nội
[3]Đại học Phenikaa, Nguyên Trác, Dương Nội, Hà Nội
[4]Trường Bách Khoa, Đại học Cần Thơ, Khu 2, Đường 3/2, Ninh Kiều, Cần Thơ

*Email: dmtien@ctu.edu.vn

Tóm tắt:

Vật liệu huỳnh quang dựa trên mạng nền $LaAlO_3$ có độ rộng vùng cấm lớn, ổn định nhiệt, bền với với môi trường, trong suốt trong vùng ánh sáng khả kiến. Khi pha tạp mạng nền $LaAlO_3$ với ion kim loại chuyển tiếp Mn^{4+} và Ca^{2+}, vật liệu phát xạ ánh sáng trong vùng đỏ, đỏ xa. Cấu trúc pha, hình thái bề mặt, thành phần và tính chất quang của vật liệu đã được nghiên cứu và khảo sát bằng phương pháp nhiễu xạ tia X, kính hiển vi điện tử quét và phổ huỳnh quang. Phổ huỳnh quang cho thấy vật liệu phát quang mạnh trong vùng phổ rộng từ 640 nm đến 720 nm. Vật liệu huỳnh quang phát xạ tốt nhất với các điều kiện khảo sát tối ưu tại pH = 10, nhiệt độ nung thiêu kết 1200 °C, thời gian nung 4 giờ. Vùng phát quang ánh sáng đỏ này là do các chuyển dời liên quan đến lưỡng cực điện của điện tử từ các mức ^2E_g tới $^4A_{2g}$ của Mn^{4+} trong trường tinh thể của mạng nền. Phổ kích thích huỳnh quang của vật liệu cho thấy vật liệu hấp thu mạnh vùng bước sóng tử ngoại tại 325 nm và mở rộng đến vùng bước sóng từ 400 nm đến 500 nm với đỉnh cực đại tại 460 nm. Phổ phát xạ đỏ của vật liệu huỳnh quang tổng hợp được cho thấy có sự tương đồng với phổ hoạt tính quang hợp chlorophyII a, chlorophyII b của lá cây trồng. Các kết quả nghiên cứu khả quan này có ý nghĩa khoa học và thực tiễn trong việc nghiên cứu ứng dụng cho LED chuyên dụng trong nông nghiệp.

Từ khóa: Bột huỳnh quang, $LaAlO_3$ đồng pha tạp Mn^{4+} và Ca^{2+}, đồng kết tủa.

GIỚI THIỆU

Trong những năm gần đây, sự phát triển của LED, đặc biệt là điốt phát quang trắng (WLED), đã tạo nên bước tiến quan trọng trong công nghệ chiếu sáng nhờ các ưu điểm như hiệu suất cao, tiết kiệm năng lượng, tuổi thọ dài và thân thiện môi trường. Trong đó, bột huỳnh quang phát xạ đỏ đóng vai trò then chốt trong việc cải thiện chỉ số hoàn màu (CRI) của WLED [1, 2]. Hiện nay, hầu hết WLED thương mại được chế tạo bằng cách kết hợp chip LED xanh lam với bột huỳnh quang vàng và đỏ. Tuy nhiên, các vật liệu nền dựa trên các gốc nitơ pha tạp ion kim loại đất hiếm thường có giá thành cao, gây ô nhiễm môi trường sau sử dụng và đòi hỏi nhiệt độ tổng hợp cao (> 1500 °C) [3-12]. Thay vào đó, WLED thương mại phổ biến vẫn dựa trên chip LED xanh lam kết hợp với bột $YAG:Ce^{3+}$, vốn hấp thụ mạnh bước sóng ở vùng lam và phát xạ vàng - cam. Dù vậy, hệ WLED này vẫn tồn tại hạn chế về CRI thấp và CCT cao do thiếu thành phần ánh sáng đỏ [13].

Nông nghiệp công nghệ cao đang chuyển dịch mạnh mẽ theo hướng tự động hóa và kiểm soát môi trường, trong đó chiếu sáng nhân tạo giữ vai trò thiết yếu đối với quang hợp và sự phát triển của cây trồng. Nhiều nghiên cứu đã chứng minh rằng bức xạ trong vùng đỏ và đỏ xa có ảnh hưởng trực tiếp đến sinh trưởng, ra hoa và năng suất thực vật. Tuy nhiên, ánh sáng tự nhiên thường không ổn định, đặc biệt trong điều kiện canh tác trong nhà, nhà kính hoặc vùng khí hậu bất lợi. Nhờ ưu điểm phổ hẹp, hiệu suất cao, tuổi thọ dài và tiết kiệm năng lượng, LED đã trở thành giải pháp chiếu sáng tối ưu trong nông nghiệp. Dù vậy, phần lớn LED trắng thương mại dựa trên chip LED xanh kết hợp với bột huỳnh quang vàng, dẫn đến thiếu hụt thành phần đỏ và đỏ xa cần thiết cho sinh lý thực vật. Do đó, việc phát triển các vật liệu huỳnh quang phát xạ đỏ hiệu quả và ổn định, phù hợp với phổ hấp thụ của diệp lục, là yêu cầu cấp thiết nhằm nâng cao hiệu quả ứng dụng LED trong nông nghiệp.

Trong nghiên cứu này, chúng tôi tập trung tổng hợp bột huỳnh quang $LaAlO_3$ đồng pha tạp Mn^{4+} và Ca^{2+} phát xạ rộng trong vùng đỏ, đỏ xạ thích hợp với điều kiện sinh trưởng của cây trồng khi được kích thích bởi bước sóng tử ngoại gần đến xanh dương và khảo sát ảnh hưởng của điều kiện chế tạo lên cấu trúc, hình thái và tính chất quang

của hệ vật liệu được nghiên cứu bằng phương pháp đồng kết tủa .

THỰC NGHIỆM

Bột huỳnh quang $LaAlO_3$: Mn^{4+}, Ca^{2+} được tổng hợp bằng phương pháp đồng kết tủa sử dụng các tiền chất bao gồm các muối $Al(NO_3)_3.9H_2O$, $Mn(NO_3)_2$, $La(NO_3).6H_2O$, $Ca(NO_3)_2.4H_2O$ và dung môi NH_4OH. Quá trình chế tạo mẫu được tiến hành trong phòng thí nghiệm.

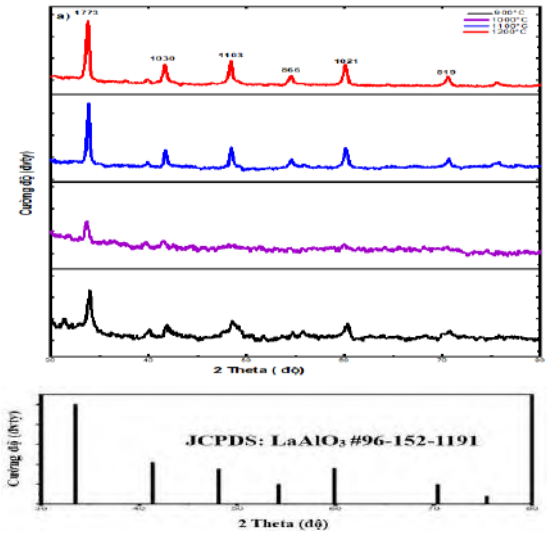
Quy trình chế tạo mẫu $LaAlO_3$: Mn^{4+}, Ca^{2+} được thực hiện như sau: Lần lượt hòa tan $Al(NO_3)_3.9H_2O$, $La(NO_3).6H_2O$, $Mn(NO_3)_2$, $Ca(NO_3)_2.4H_2O$ trong nước cất, khuấy từ trong 30 phút để thu được dung dịch trong suốt, sau đó hòa tan chúng vào nhau tạo thành dung dịch đồng nhất. Hỗn hợp được điều chỉnh pH ≈ 10 bằng NH_4OH để tạo kết tủa, tiếp tục khuấy 30 phút, sau đó đem mẫu sấy ở 200 °C trong 3 giờ thu được bột khô. Bột sau khi nghiền nhỏ được đem đi nung thiêu kết từ 900 °C đến 1200 °C trong 4 giờ thu được bột huỳnh quang $LaAlO_3$: Mn^{4+}, Ca^{2+}.

Bột huỳnh quang $LaAlO_3$: Mn^{4+}, Ca^{2+} sau khi tổng hợp được kiểm tra cấu trúc tinh thể bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) trên thiết bị Bruker D2 Pharser ($\lambda_{Cu\text{-}K\alpha}$ = 0,154 nm). Hình thái học của vật liệu được quan sát bằng kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FESEM). Thành phần các nguyên tố có trong vật liệu được xác định bằng phương pháp phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX), thực hiện trên thiết bị tích hợp với FESEM. Các đặc tính quang của vật liệu được nghiên cứu thông qua phổ huỳnh quang (PL) trên hệ đo NanoLog Horiba, trang bị nguồn kích thích xenon 450 W với băng thông rộng, cho phép nghiên cứu phổ từ vùng cực tím đến hồng ngoại gần.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Cấu trúc pha tinh thể của bột huỳnh quang $LaAlO_3$: Mn^{4+}, Ca^{2+} sẽ được khảo sát bởi giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) sau khi vật liệu nung thiêu kết ở các nhiệt độ 900 °C đến 1200 °C trong 4 giờ. Kết quả cho thấy mẫu vật liệu đã hình thành pha tinh thể của mạng nền $LaAlO_3$ và không làm thay đổi cấu trúc khi pha tạp Mn^{4+} và Ca^{2+} vào mạng nền (Hình 1).

Tại 900 °C và 1000 °C, các đỉnh nhiễu xạ chưa sắc nét phản ánh sự kết tinh chưa hoàn toàn. Khi tăng nhiệt độ lên 1100 °C, cường độ và độ nét các đỉnh gia tăng đáng kể, cho thấy sự phát triển mạng tinh thể rõ rệt. Ở 1200 °C, các đỉnh nhiễu xạ xuất hiện rõ nét và có cường độ mạnh nhất tại các góc 2θ ≈ 23,2°; 33,8°; 41,7°; 48,4°; 54,6° và 70,8° chứng tỏ mẫu đã đạt được mức độ kết tinh cao nhất trong các mẫu khảo sát. Điều này cho thấy quá trình thiêu kết ở nhiệt độ cao giúp tăng tính tinh thể và loại bỏ dần pha vô định hình. So sánh các đỉnh nhiễu xạ tại nhiệt độ 1200 °C của $LaAlO_3$ cho thấy các đỉnh nhiễu xạ thu được tương ứng với đỉnh nhiễu xạ trên thẻ chuẩn JCPDS 96-152-1191 của tinh thể $LaAlO_3$. Từ kết quả nhiễu xạ tia X cũng có thể thấy, nhiệt độ nung thiêu kết ảnh hưởng đáng kể đến độ tinh thể hóa, độ tinh khiết và kích thước của các tinh thể. Điều này chứng minh được rằng khi tăng nhiệt độ nung thiêu kết, tinh thể hình thành hoàn chỉnh hơn và kích thước của các hạt tăng do quá trình giãn nở của tinh thể.

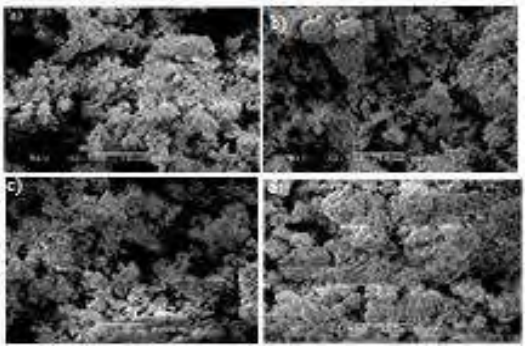


Hình 1: Nhiễu xạ tia X của $LaAlO_3$: Mn^{4+}, Ca^{2+} tại các nhiệt độ nung thiêu kết 900 °C đến 1200 °C trong 4 giờ; b) thẻ chuẩn $LaAlO_3$

Để khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ nung thiêu kết đến hình thái bề mặt của bột huỳnh quang, mẫu được chụp ảnh hiển vi điện tử quét (SEM).

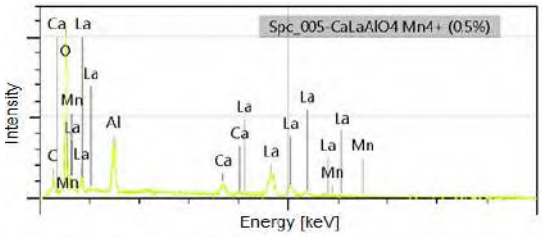
Quan sát ảnh SEM của bột huỳnh quang $LaAlO_3$: Mn^{4+}, Ca^{2+} cho thấy các mẫu nung ở các nhiệt độ khác nhau đều hình thành các khối vật liệu có hình dạng không xác định rõ ràng với bề mặt không được nhẵn. Ở nhiệt độ 900 °C bề mặt khối vật liệu tương đối xốp, mật độ cao và có kích thước khá đồng đều. Khi tăng nhiệt độ từ 900 °C đến 1200 °C mẫu có xu hướng kết tinh nhưng chưa hoàn toàn, các tinh thể có xu hướng co cụm, hình thành các hạt tinh thể có kích thước lớn hơn, hình thành pha rõ hơn và mật độ kết tinh cũng được phân tán đồng đều hơn. Quá trình nung

thiêu kết tạo ra sự thay đổi hình thái và cấu trúc của mẫu. Kết quả cho thấy quá trình nung thiêu kết ở nhiệt độ cao hơn có thể tạo ra mẫu tinh thể tốt hơn và có tính đồng đều hơn.



Hình 2: Ảnh SEM của các mẫu nung tại các nhiệt độ 900 °C đến 1200 °C trong 4 giờ

Phổ tán sắc năng lượng của mẫu vật liệu $LaAlO_3$: Mn^{4+}, Ca^2 nung thiêu kết ở 1200 °C trong 4 giờ được đo để kiểm tra thành phần các nguyên tố có trong mẫu vật liệu.



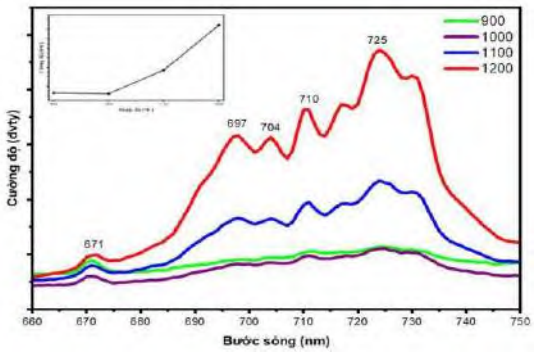
Element	Line	Mass%	Atom%
C	K	2.09±0.09	7.51±0.33
O	K	20.42±0.43	54.98±1.15
Al	K	7.09±0.31	11.32±0.50
Ca	K	5.42±0.42	5.83±0.46
Mn	K	0.46±0.41	0.36±0.32
La	L	64.51±2.63	20.00±0.82
Total		100.00	100.00

Hình 3: Phổ EDX của $LaAlO_3$: Mn^{4+}, Ca^{2+} được nung thiêu kết ở 1200 °C trong 4 giờ

Kết quả EDX cho thấy sự có mặt của các nguyên tố Ca, La, Al, O và Mn, không xuất hiện các nguyên tố lạ trong mẫu. Ngoài ra kết quả còn ghi nhận sự có mặt của nguyên tố cacbon (C) được cho là do trong quá trình đo mẫu, để chuẩn bị mẫu có chứa nguyên tố C. Kết quả này một lần nữa chứng minh mẫu chế tạo được có độ tinh khiết cao.

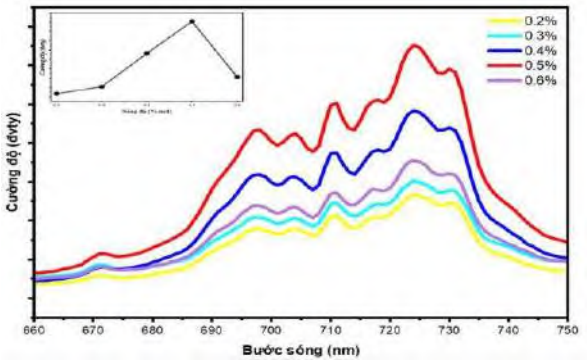
Tiến hành khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ nung thiêu kết lên tính chất quang của mẫu vật liệu $LaAlO_3$: 0,5 % mol Mn^{4+}, 1 % mol Ca^{2+} với bước sóng kích thích là 460 nm.

Quan sát phổ phát quang (PL) cho thấy khi nhiệt độ nung thiêu kết tăng từ 900 °C đến 1000 °C, cường độ phát quang giảm nhẹ. Tuy nhiên, khi tiếp tục tăng đến 1100 °C, cường độ lại tăng trở lại, cho thấy sự biến thiên không hoàn toàn tuyến tính theo nhiệt độ ở khoảng nhiệt độ thấp (900-1000 °C). Khi nâng nhiệt độ lên 1200 °C, cường độ phát quang tăng mạnh và đạt giá trị cao nhất, do giới hạn về nhiệt độ của thiết bị, mẫu chỉ được nung tối đa đến 1200 °C, vì vậy chưa thể khẳng định chắc chắn đây là nhiệt độ tối ưu thực sự cho quá trình xử lý vật liệu.



Hình 4: Phổ PL của $LaAlO_3$:Mn^{4+}, Ca^{2+} được nung thiêu kết từ 900-1200 °C trong 4 giờ và đồ thị biểu diễn quan hệ của cường PL theo nhiệt độ nung

Phổ phát quang của mẫu thể hiện 5 đỉnh hẹp tại các bước sóng 670 nm, 696 nm, 704 nm, 715 nm và 725 nm trong vùng phổ từ 650 nm đến 750 nm. Đỉnh phát xạ tại 725 nm là đặc trưng cho ion Mn^{4+}, tương ứng với chuyển mức năng lượng điện tử $^2E \rightarrow {}^4A_2$ trong vùng cấm [14, 15]. Điều này cho thấy Mn^{4+} đã thay thế một phần ion Al^{3+} tại vị trí bát diện trong mạng tinh thể [16]. Trong số các mẫu khảo sát, mẫu được nung ở 1200 °C có đỉnh phát xạ tại 725 nm với cường độ cao và rõ nét nhất, cho thấy 1200 °C là điều kiện thiêu kết tốt nhất trong phạm vi khảo sát, tuy nhiên chưa thể khẳng định là tối ưu tuyệt đối do giới hạn nhiệt độ của thiết bị.



Hình 5: Phổ PL của mẫu được nung 1200 °C trong 4 giờ với các nồng độ pha tạp từ 0,2 % mol-0,6 % mol và đồ thị biểu diễn mối quan hệ của cường độ PL theo nồng độ

Sau khi xác định được nhiệt độ nung và bước sóng kích thích tốt nhất, giữ cố định 1 % mol Ca^{2+}, tiến hành khảo sát ảnh hưởng của nồng độ pha tạp Mn^{4+} lên cường độ phát quang của $LaAlO_3$. Hình 5 cho thấy cường độ PL tăng lên khi tăng nồng độ pha tạp Mn^{4+} tăng từ 0,2 % đến 0,5 % mol nhưng sau đó cường độ giảm khi nồng độ vượt quá 0,5 % mol do xảy ra hiện tượng dập tắt huỳnh quang khi mật độ các ion Mn^{4+} thay thế vị trí Al^{3+} tăng dẫn đến cường độ huỳnh quang suy giảm. Như vậy, nồng độ tối ưu khi pha tạp Mn^{4+} của $LaAlO_3$ là 0,5 % mol Mn^{4+}.

So sánh phổ phát xạ đỏ của bột huỳnh quang $LaAlO_3$: Mn^{4+}, Ca^{2+} chế tạo được với phổ hoạt tính quang hợp chlorophyII a, chlorophyII b của lá cây trồng. Kết quả cho thấy bước sóng phát xạ của bột huỳnh quang tương đồng với phổ hấp thụ quang hợp, góp phần tăng năng suất quang hợp, giúp cây trồng tăng trưởng, gia tăng quá trình ra hoa, đậu trái và tăng năng suất của cây trồng. Điều này minh chứng cho sản phẩm bột huỳnh quang chế tạo được có thể ứng dụng vào LED chiếu sáng chuyên dụng trong nông nghiệp [17].

KẾT LUẬN

Bột huỳnh quang $LaAlO_3$: Mn^{4+}, Ca^{2+} đã được chế tạo thành công bằng phương pháp đồng kết tủa. Kết quả cho thấy vật liệu hấp thụ mạnh bước sóng 460 nm và phát xạ trong vùng phổ rộng từ 650 nm đến 750 nm ứng với 5 đỉnh cực đại ở 670 nm, 696 nm, 704 nm, 715 nm và 725 nm. Nồng độ pha tạp tối ưu là 0,5 % mol Mn^{4+} và 1 % mol Ca^{2+}, nhiệt độ nung thiêu kết tốt nhất là 1200 °C trong 4 giờ. So sánh phổ phát xạ của bột huỳnh quang chế tạo được cho thấy phù hợp với phổ hấp thụ của cây trồng. Kết quả nghiên cứu cho thấy bột huỳnh quang $LaAlO_3$: Mn^{4+}, Ca^{2+} là một vật liệu đầy tiềm năng cho ứng dụng trong LED chiếu sáng trong lĩnh vực nông nghiệp công nghệ cao.

Lời cảm ơn: Công trình này được thực hiện với sự hỗ trợ của Đại học Cần Thơ thông qua đề tài T2025-15, T2025-76 và TSV2025-33.

Tài liệu tham khảo

1. J.Y. Han et al., Journal of Materials Chemistry, 22, 18, 8793-8798 (2012).
2. J.G. Sun et al., The Journal of Physical Chemistry C, 118, 5, 2686-2692 (2014).
3. R. Cao et al., ECS Journal of Solid State Science and Technology, 1, 4, R123-R126 (2012).
4. M. Peng et al., Chemistry of Materials, 27, 8, 2938-2945 (2015).
5. Z.J. Wang et al., Spectroscopy and Spectral Analysis, 30(3), 735-737 (2010).
6. Y.Q. Li et al., Journal of the Electrochemical Society, 153(4), G278 (2006).
7. W.X. Dan et al., Chinese Physics B, 18(8), 3555 (2009).
8. J. Ueda et al., Bulletin of the Chemical Society of Japan, 91(2), 173-177 (2018).
9. G. Li et al., Ceramics International, 42(1), 1756-1761 (2016).
10. I. Pricha et al., Journal of the American Ceramic Society, 99(1), 211-217 (2016).
11. D. Chen et al., RSC Advances, 6(89), 86285-86296 (2016).
12. C.C. Lin et al., The Journal of Physical Chemistry Letters, 2(11), 1268-1277 (2011).
13. T.T.H. Tam et al., Vietnam Journal of Science and Technology, 54(5A), 227-227 (2016).
14. N.T.K. Chi et al., Journal of Electronic Materials, 47(8), 4571-4578 (2018).
15. D. Zhang et al., Science and Technology, 85, 121-131 (2018).
16. V. Fernández et al., Materials Advances, 3(12), 5096-5107 (2022).
17. M. Taniguchi et al., Photochemistry and photobiology, 97(1), 136-165 (2021).

NGHIÊN CỨU TĂNG KHẢ NĂNG CHỊU TIA UV CHO VẬT LIỆU THẠCH ANH NHÂN TẠO BẰNG VẬT LIỆU NANO ZnO

Nguyễn Đức Phong[1], Hà Thu Hường[1,2], Lương Như Hải[3], Vũ Ngọc Phan[1,4,*]

[1]Khoa Công nghệ sinh học, Hóa học và Kỹ thuật môi trường, Trường Kỹ thuật, Đại học Phenikaa, Hà Nội
[2]Trung tâm Polyme, Công ty Cổ phần Vicostone, Hà Nội
[3]Trung tâm Nghiên cứu và Phát triển công nghệ cao, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, Hà Nội
[4]Viện Nghiên cứu Nano, Trường Kỹ thuật, Đại học Phenikaa, Hà Nội

*Email: phan.vungoc@phenikaa-uni.edu.vn

Tóm tắt:

Trong bài báo này, chúng tôi khảo sát tác động của vật liệu nano ZnO (tỷ lệ từ 1 wt% đến 4 wt%) tới khả năng chịu tia UV và độ bền cơ học của vật liệu thạch anh nhân tạo trên cơ sở cristobalite và nhựa unsaturated polyester. Cấu trúc và hình thái của vật liệu nano ZnO dạng tấm (tổng hợp bằng phương pháp hóa siêu âm kết hợp phương pháp nung) được khảo sát bằng phổ nhiễu xạ tia X (XRD), kính hiển vi điện tử quét (SEM) và phổ UV-*vis*. Độ bền cơ học và khả năng chịu tia UV của composites unsaturated polyester/ZnO và vật liệu thạch anh nhân tạo được nghiên cứu bằng các phương pháp khảo sát tính chất cơ học, phương pháp phân tích nhiệt vi sai (DSC), phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR). Kết quả khảo sát cho thấy sự có mặt của ZnO trong composites unsaturated polyester/ZnO và vật liệu thạch anh nhân tạo đã cải thiện khả năng chịu tia UV và độ bền cơ học của vật liệu.

Từ khóa: UV resistance, polymer nanocomposites, unsaturated polyester, zinc oxide, artificial quartz.

GIỚI THIỆU

Vật liệu thạch anh nhân tạo là một vật liệu polymer composite trên cơ sở cristobalite và nhựa polyester không no (unsaturated polyester resin - UPR). Tuy nhiên, do UPR kháng tia tử ngoại kém và có độ bền thời tiết thấp nên khi sử dụng ở ngoài trời sau một thời gian có thể bị lão hóa, trở nên giòn, đổi màu và các tính chất cơ lý bị suy giảm, dẫn tới làm giảm khả năng ứng dụng. Do đó, việc nghiên cứu cải thiện khả năng chịu tia UV đã và đang được nhiều nhóm nghiên cứu thực hiện [1-2]. Cho tới nay, nhiều vật liệu có kích thước nano như carbon black [3], graphene oxide [4], TiO_2 [5], graphitic carbon nitride quantum dots [6],… đã được sử dụng để cải thiện khả năng chịu tia UV cũng như tăng độ bền cơ học cho UPR. Trong bài báo này, chúng tôi khảo sát tác động của vật liệu nano ZnO tới khả năng chịu tia UV và độ bền cơ học của vật liệu thạch anh nhân tạo trên cơ sở UPR.

THỰC NGHIỆM

Tổng hợp vật liệu nano ZnO

Vật liệu nano ZnO dạng tấm được tổng hợp bằng phương pháp tổng hợp hóa siêu âm kết hợp với phương pháp nung. Đầu tiên 150 g $Zn(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$ và 400 g $(NH_2)_2CO$ được hòa tan trong 2.5 L nước cất. Dung dịch tạo thành được siêu âm ở tần số 40 kHz với nhiệt độ duy trì 60 °C trong 8 giờ. Kết tủa trong bình phản ứng được lọc ly tâm, rửa bằng nước cất 3 lần rồi được lọc ly tâm, sấy ở 60-80°C trong 8 giờ và nung ở 200 °C trong 2 giờ để thu được vật liệu nano ZnO dạng tấm.

Chế tạo vật liệu UPR/ZnO

Vật liệu ZnO đã tổng hợp ở trên được xử lý sơ bộ (sấy ở 110 °C trong 4 giờ và sàng rây để loại bỏ các bó hạt lớn hơn 100 μm) trước khi trộn với hỗn hợp (tỷ lệ 100:2) của UPR và 3-(trimethoxysilyl)propyl methacrylate. Lượng ZnO cho vào hỗn hợp từ 1 % đến 4 % theo khối lượng của UPR. Hỗn hợp UPR/silane/ZnO được nghiền trong máy nghiền bi trong 30 phút với vận tốc nghiền 300 vòng/phút. Vật liệu sau khi nghiền được bảo quản trong hộp kín.

Chế tạo đá nhân tạo

Cốt liệu được sử dụng làm vật liệu thạch anh nhân tạo là hỗn hợp các loại hạt cristobalite có kích thước khác nhau (≤ 0,045 mm, 0,1-0,4 mm, 0,3-0,7 mm và 0,5-1,2 mm) được phối trộn với vật liệu UPR/ZnO đã chế tạo ở trên cùng 3-(trimethoxysilyl)propyl methacrylate (TMPMS), bột màu trắng (0,5 %), chất xúc tiến đóng rắn cobalt(II) 2-ethylhexanoate (C2E) và chất xúc tác tert-Butyl peroxybenzoate (TBPB) theo công thức phối liệu ở Bảng 1. Hỗn hợp này được tiến hành rung ép trong môi trường chân không, sau đó được đóng rắn ở nhiệt độ 130 ^oC trong vòng 60 phút. Kích thước mẫu là 300×300×20 mm.

Bảng 1: Công thức phối liệu

	S1 (wt%)	S2 (wt%)
UPR	11,23	-
UPR/ZnO	-	11,23
TMPMS	2	
C2E	0,01	
TBPB	1	
Bột Critobatile	85,26	
Bột màu (trắng)	0,5	
Tổng	100 %	

Khảo sát vật liệu

Giản đồ XRD được đo trên máy Miniflex (Rikagu, Nhật Bản) tại Trường Đại học Khoa học Tự nhiên. Ảnh SEM được chụp trên thiết bị JCM 7000 (JEOL, Nhật Bản) tại Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Các phân tích khác được thực hiện tại Trung tâm Polyme - Công ty Cổ phần Vicostone, bao gồm: phân tích DSC, FTIR lần lượt được thực hiện trên máy DSC8000 và Spectrum Two (Perkin Elmer); khả năng chịu tia UV được thực hiện trên thiết bị kiểm tra lão hóa bằng tia UV (ATLAS UVtest, Hoa Kỳ); tính chất cơ học của composites được khảo sát trên máy Wance 50KN (Đài Loan (Trung Quốc), sai số 0,5 %); độ bền uốn và độ bền mài mòn sâu của vật liệu thạch anh lần lượt được thực hiện trên máy GT1010 và GT010009 của Gabbrielli (Italy); độ hấp thụ nước của vật liệu được xác định theo tiêu chuẩn BS EN 14617-1: 2013.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Vật liệu nano ZnO

Vật liệu nano ZnO được tổng hợp từ $Zn(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$ và $(NH_2)_2CO$ theo các bước phản ứng sau [7]:

$$CO(NH_2)_2 + 3H_2O \rightarrow CO_2 + 2NH_3.H_2O$$

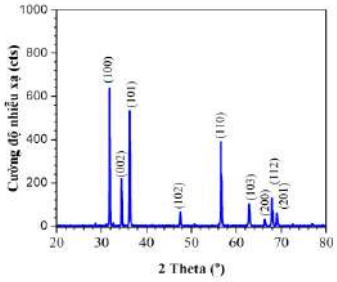
$$CO_2 + 2NH_3.H_2O \rightarrow 2NH_4^+ + CO_3^{2-} + OH^-$$

$$Zn(NO_3)_2.6H_2O + H_2O \rightarrow Zn^{2+} + 2NO_3^- + 7H_2O$$

$$4Zn^{2+} + CO_3^{2-} + 6OH^- \rightarrow Zn_4CO_3(OH)_6.H_2O\downarrow$$

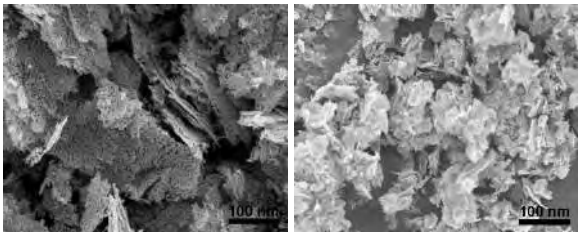
$$Zn_4CO_3(OH)_6.H_2O \rightarrow 4ZnO + CO_{2(k)} + 4H_2O$$

Hình 1 là giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu vật liệu nano ZnO chế tạo được. Có thể thấy có các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng tại các góc nhiễu xạ 2θ lần lượt 31,7°, 34,4°, 36,2°, 47,5°, 56,6°, 62,8°, 66,4° và 68,0° tương ứng với các mặt phẳng tinh thể (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112) và (201) của ZnO có cấu trúc wurtzite (JCPDS 36-1451) [8].



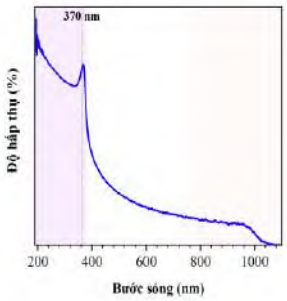
Hình 1: Giản đồ XRD của mẫu vật liệu nano ZnO

Hình 2 là hình thái của vật liệu nano ZnO được phân tích thông qua ảnh SEM. Có thể thấy vật liệu có cấu trúc dạng tấm, dày khoảng 20-30 nm. Bề mặt các tấm này khá thô nhám và chứa nhiều lỗ thủng li ti có kích thước từ 10-15 nm, góp phần tạo nên độ rỗng cao. Các tấm nano duy trì được hình thái hai chiều (2D) với kích thước trung bình trong khoảng 200-1000 nm.



Hình 2: Ảnh SEM của mẫu vật liệu nano ZnO

Phổ UV-Vis của mẫu vật liệu nano ZnO (Hình 3) cho thấy khả năng hấp thụ mạnh tại vùng bước sóng dưới 370 nm (vùng UV). Sau ngưỡng 370 nm, cường độ hấp thụ giảm nhanh, đặc biệt trong vùng ánh sáng khả kiến (400-700 nm), cho thấy ZnO có độ truyền qua tốt. Sự kết hợp giữa khả năng hấp thụ vùng UV và khả năng truyền qua tốt của vật liệu nano ZnO phù hợp cho các ứng dụng trong vật liệu gia cường cho lớp phủ quang học



Hình 3: Phổ hấp thụ UV-Vis của vật liệu ZnO

Vật liệu nano UPR/ZnO

Nghiên cứu này đã đánh giá ảnh hưởng của hàm lượng ZnO đến tính chất của nhựa UPR, với tỷ lệ ZnO từ 1,0 % đến 4,0 % với lần lượt 0,01 % và

1,0 % khối lượng chất xúc tiến C2E và chất xúc tác TBPB, và được tạo hình bằng khuôn và đóng rắn ở 110 ^{o}C trong 30 phút. Các mẫu được ổn định 7 ngày sau đóng rắn trước khi khảo sát tính chất.

Tính chất cơ học

Tính chất cơ học của các mẫu vật liệu được khảo sát thông qua đo độ bền và module uốn (Bảng 2) và độ bền và module kéo (Bảng 3).

Khi tỷ lệ ZnO từ 1 % đến 2 % khối lượng, độ bền uốn và độ bền kéo giảm chưa nhiều (lần lượt là 2,13 % và 8 %). Tuy nhiên, khi tỷ lệ này tăng lên 3 % khối lượng, độ bền uốn giảm 11,41 % và độ bền kéo giảm 15,04%. Khi tỷ lệ ZnO vượt quá 3 %, độ bền uốn và độ bền kéo của hệ UPR/ZnO giảm mạnh hơn, điều này có thể giải thích do sự kết tụ của các hạt ZnO trong UPR.

Bảng 2: Độ bền uốn và module uốn của các mẫu UPR và UPR/ZnO

	Độ bền uốn (MPa)	Module uốn (GPa)
UPR	112,47	3,050
UPR/ZnO-1%	110,93	3,129
UPR/ZnO-2%	110,07	3,228
UPR/ZnO-3%	99,63	3,253
UPR/ZnO-4%	93,17	3,462

Bảng 3: Độ bền kéo và module kéo của các mẫu UPR và UPR/ZnO

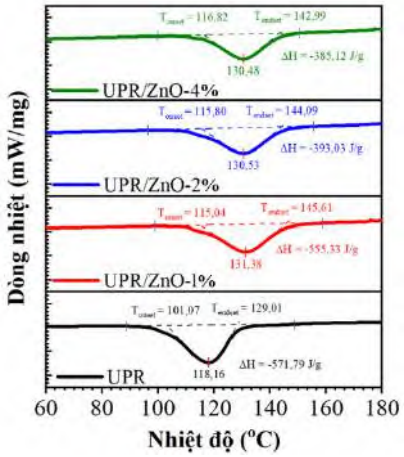
	Độ bền kéo (MPa)	Module kéo (GPa)
UPR	50,11	3,308
UPR/ZnO-1%	48,28	3,589
UPR/ZnO-2%	46,10	3,703
UPR/ZnO-3%	42,57	4,082
UPR/ZnO-4%	38,8	4,493

Còn module uốn và module kéo của vật liệu đều tăng khi hàm lượng ZnO trong nền UPR tăng. Với mẫu UPR/ZnO-2 %, module uốn và module kéo lần lượt tăng 5,83 % và 11,94 % so với mẫu UPR. Sự gia tăng module cho thấy vật liệu trở nên cứng hơn, tức có khả năng chống lại biến dạng dưới lực uốn tốt hơn.

Tính chất nhiệt

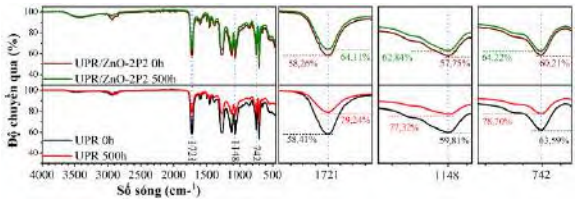
Kết quả đánh giá ảnh hưởng của ZnO đến khả năng khâu mạch của nhựa UPR bằng phương pháp phân tích nhiệt vi sai (DSC) được thể hiện trong Hình 4.

Có thể thấy khi so sánh với mẫu không có ZnO, các mẫu UPR/ZnO có nhiệt độ bắt đầu phản ứng T_{onset} tăng 14-15 °C, nhiệt độ cực đại của phản ứng T_{max} tăng 12-13 °C và nhiệt độ kết thúc phản ứng T_{endset} tăng 13-16 °C. Giá trị enthalpy (ΔH) của tất cả các mẫu UPR và UPR/ZnO đều có giá trị âm, cho thấy phản ứng đóng rắn của tất cả các mẫu đều là phản ứng tỏa nhiệt. Khi tăng tỷ lệ ZnO, ΔH của các mẫu UPR/ZnO tăng dần lên và cao hơn từ 16,46 J/g đến 186,67 J/g so với mẫu UPR. Điều này cho thấy, vật liệu nano ZnO hấp thụ nhiệt phản ứng của vật liệu nano ZnO, làm giảm năng lượng nhiệt tỏa ra môi trường.



Hình 4: Phổ DSC (exo-down) các mẫu UPR và UPR/ZnO

Khả năng chịu UV



Hình 5: Phổ FT-IR mẫu UPR và UPR/ZnO 2 % sau 500 giờ chiếu UV

Tia tử ngoại (UV), đặc biệt là vùng UV-B và UV-C, mang năng lượng cao nên có khả năng tác động trực tiếp đến các liên kết hóa học trong mạch polymer như C=C, carbonyl (C=O), ester (-COO-), amide (-CONH-) hoặc halogen-carbon (C-Cl, C-Br) và tạo ra các gốc tự do trong polymer. Các gốc tự do này làm phá vỡ dây chuyền các liên kết trong polymer, làm polymer bị lão hóa, biến màu, giảm tính chất cơ học và làm giảm độ bền sử dụng. Do đó các mẫu vật liệu UPR có và không có ZnO được chiếu tia UV trong 500 giờ rồi đo FTIR để kiểm tra sự thay đổi của các nhóm chức trong vật liệu (Hình 5).

Có thể thấy sau 500 giờ thử nghiệm, cường độ tín hiệu tại 1721 cm^{-1} (C=O) và 1148 cm^{-1} (C-O) tương ứng với các liên kết đặc trưng của nhóm ester cũng như tại 742 cm^{-1} (C-H trong nhân benzene) trong phân tử nhựa UPR giảm đáng kể (từ 15 % đến 21 %). Như vậy, mẫu UPR chịu UV kém do quá trình oxy hóa quang đã phá hủy các liên kết trong UPR.

Với mẫu UPR/ZnO 2 %, sau 500 giờ chiếu UV, cường độ đỉnh đặc trưng cho các liên kết của nhóm ester và vòng benzene chỉ giảm từ 4% đến 6% so với mẫu chưa chiếu. Điều này chứng tỏ ZnO đã làm tăng khả năng chịu tia UV cho UPR.

Để khẳng định thêm nhận định trên, 3 mẫu UPR, UPR/ZnO 2 % và UPR/ZnO 4 % sau khi chiếu UV 500 giờ được khảo sát độ bền uốn. Kết quả khảo sát cho thấy mẫu UPR có độ bền uốn giảm 51,81 % so với mẫu chưa chiếu UV. Còn 2 mẫu UPR/ZnO 2 % và UPR/ZnO 4 % giảm lần lượt là 24,79 % và 27,48 %.

Vật liệu thạch anh nhân tạo

Ảnh hưởng của vật liệu UPR/ZnO 2 % đến khả năng chịu UV của các sản phẩm thạch anh nhân tạo được khảo sát bằng cách đo tính chất cơ lý trước và sau khi chiếu UV 1000 giờ (Bảng 4).

Bảng 4: Tính chất cơ lý sản phẩm thạch anh nhân tạo sau 1000 giờ chiếu UV.

Chỉ tiêu	Thời gian chiếu UV, giờ	Mẫu	
		S1	S2
Độ hút nước (%)	0	0,019	0,020
	1000	0,033	0,023
% suy giảm		+73,6	+15,0
Độ bền uốn (MPa)	0	64,52	62,39
	1000	62,59	61,57
% suy giảm		-3,1	-1,6
Độ bền mài mòn sâu (mm^3)	0	123	123
	1000	139	131
% suy giảm		+13,0	+6,5

Có thể thấy độ hút nước của 2 mẫu thạch anh nhân tạo S1 và S2 đều tăng lên sau khi bị chiếu UV, điều này có thể giải thích là do dưới tác dụng của bức xạ UV, các phản ứng quang hóa xảy ra tại bề mặt vật liệu làm phá vỡ các liên kết polymer, và tạo thành các nhóm phân cực như -OH và -COOH, đồng thời tạo ra các vi nứt trên bề mặt vật liệu. Tuy nhiên, khả năng hút nước của mẫu S2 (có ZnO) thấp hơn so với mẫu S1. Các khảo sát tương tự về tính chất cơ học gồm độ bền uốn và độ bền mài mòn đều cho thấy mẫu S2 có tính chất tốt hơn mẫu S1, điều này cho thấy các hạt nano ZnO không chỉ đóng vai trò hấp thụ bức xạ UV mà còn góp phần hạn chế sự giòn hóa bề mặt vật liệu.

KẾT LUẬN

Khả năng chịu tia UV và một số tính chất cơ khác của vật liệu thạch anh nhân tạo trên cơ sở nhựa unsaturated polyester đã được cải thiện bằng sự có mặt của vật liệu nano ZnO dạng tấm (tổng hợp bằng phương pháp hóa siêu âm kết hợp phương pháp nung). Kết quả này cho thấy tác động tích cực của vật liệu nano ZnO trong việc tăng độ bền thời tiết cho các vật liệu được sử dụng ngoài trời.

Lời cảm ơn: Công trình này được thực hiện với sự hỗ trợ về tài chính của đề tài mã số ĐTĐL.CN-26/23 và hỗ trợ về phân tích vật liệu từ Trung tâm Polyme - Công ty Cổ phần Vicostone.

Tài liệu tham khảo

1. N. Maheshwari, S. Thakur, P. Neogi, S. Neogi, Polymer Bulletin, 72, 6, 1433-1447 (2015).
2. D.Q. Thuc, Q.-D. Mai, N.A. Son, H.A. Nguyen, A.-T. Pham, A.-T. Le, ACS Appl Polym Mater, 6, 6, 3179-3191 (2024).
3. S.M. El-mesallamy, E.S. Ali, M.M. Badr, Journal of Basic and Environmental Sciences, 8, 144-150, (2021).
4. S.A. Nguyen, T.Q. Dong, M.Q. Doan, N.H. Nguyen, T.A. Nguyen, X.D. Ngo, A.-T. Pham, A.-T. Le, RSC Adv., 13, 25762-25777 (2023).
5. D.Q. Thuc, N.A. Son, Q.-D. Mai, A.-T. Pham, A.-T. Le, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 469, 116555 (2025).
6. A. Madhi, Journal of Composite Materials, 57, 15, 2437-2450 (2023)
7. F.S. Husairi, S.M. Ali, A. Azlinda, M. Rusop, S. Abdullah, Journal Nanomaterials, 163527 (2013).
8. A. Kołodziejczak-Radzimska, T. Jesionowski, Materials, 7, 4, 2833-2881 (2014).

NGHIÊN CỨU THU HỒI P_2O_5 TỪ QUẶNG THẢI ĐUÔI TRONG QUÁ TRÌNH TUYỂN QUẶNG APATIT BẰNG AXIT SUNFURIC

Nguyễn Thị Hồng Phượng*, Bùi Thị Vân Anh, Huỳnh Thu Sương

Trường Hóa và Khoa học Sự sống, Đại học Bách khoa Hà Nội, Số 1 Đại Cồ Việt, Bạch Mai, Hà Nội

*Email: phuong.nguyenthihong@hust.edu.vn

Tóm tắt:

Nghiên cứu thu hồi P2O5 từ quặng thải đuôi trong quá trình tuyển quặng apatit bằng axit sunfuric tập trung giải quyết vấn đề tồn lưu chất thải quặng apatit và biến chúng thành nguồn tài nguyên thứ cấp. Nghiên cứu chỉ ra thực trạng bãi thải chứa lượng apatit còn đáng kể (khoảng 15–20%) gây áp lực môi trường và lãng phí tài nguyên, từ đó đề xuất phương pháp thu hồi P2O5 sử dụng axit sunfuric. Quy trình thực nghiệm khảo sát 3 thông số chính: thể tích axit, nhiệt độ và thời gian phản ứng. Kết quả cho thấy điều kiện tối ưu gồm 12 ml H2SO4 98%, nhiệt độ 60 °C và thời gian 3 phút, đạt hiệu suất hòa tan phốt phát khoảng 83–84%. Dữ liệu XRF chứng minh hàm lượng P2O5 trong bã lọc giảm mạnh so với ban đầu, đồng thời hạn chế tạo thành sản phẩm phụ không mong muốn. Bài báo nhấn mạnh việc thu hồi P2O5 không chỉ giảm khối lượng chất thải, hạn chế ô nhiễm đất và nước mà còn tận dụng nguồn phốt pho quý cho sản xuất phân bón hay các ngành công nghiệp khác. Đây là hướng tiếp cận phù hợp với mô hình kinh tế tuần hoàn và mục tiêu phát triển bền vững, góp phần nâng cao hiệu quả khai thác tài nguyên khoáng sản và giảm tác động môi trường của ngành tuyển quặng.

Từ khóa: Thu hồi, P_2O_5, tuyển quặng apait, quặng thải đuôi, axit sunfuric.

GIỚI THIỆU

Sự tích tụ của quặng thải đuôi tại các bãi thải mỏ là một thách thức lớn đối với ngành khai khoáng toàn cầu và Việt Nam. Các bãi thải này không chỉ chiếm diện tích đất lớn mà còn tiềm ẩn nguy cơ gây ô nhiễm môi trường đất, nước và không khí do sự phong hóa của các khoáng vật còn sót lại [5, 8]. Các nghiên cứu đã chỉ ra rằng trong chất thải đuôi apatit vẫn còn một lượng apatit đáng kể, có thể lên đến 15-20 % [1]. Việc tái chế quặng thải được xem là một hướng đi chiến lược để tối ưu hóa việc thu hồi khoáng sản và giảm thiểu tác động môi trường [4, 7]. Việc tích tụ và phong hóa của các khoáng vật còn sót lại trong chất thải có thể giải phóng các chất độc hại, gây ô nhiễm đất và nguồn nước ngầm, nước mặt trong khu vực [5, 8]. Việc thu hồi P_2O_5 từ quặng thải đuôi trong quá trình tuyển quặng apatit bằng axit sunfuric nhằm mục tiêu biến chất thải thành nguồn tài nguyên thứ cấp có giá trị, góp phần vào sự phát triển bền vững [6].

Phương pháp thủy luyện, đặc biệt là sử dụng axit sunfuric là một hướng tiếp cận hiệu quả và được ứng dụng rộng rãi trong việc thu hồi các nguyên tố có giá trị từ chất thải mỏ [10]. Axit sunfuric được lựa chọn do tính sẵn có, chi phí thấp và khả năng hòa tan apatit hiệu quả [9]. Nghiên cứu của Yao-hui Yu và cộng sự (2024) cũng đã chứng minh tiềm năng của phương pháp hòa tan - kết tủa hai giai đoạn để thu hồi phốt pho, hướng đến xử lý chất thải chứa phốt pho một cách an toàn và hiệu quả [2].

Nghiên cứu này không chỉ giải quyết một vấn đề cụ thể tại Việt Nam [1] mà còn có ý nghĩa lớn đối với ngành khai khoáng nói chung. Tăng cường hiệu quả khai thác, biến chất thải thành nguồn thu nhập, giảm chi phí sản xuất và góp phần vào việc đảm bảo nguồn cung phốt pho. Giảm thiểu lượng chất thải tích tụ tại các bãi thải, hạn chế nguy cơ ô nhiễm môi trường và phù hợp với mô hình kinh tế tuần hoàn [7]. Mở ra hướng đi mới trong việc xử lý và tái sử dụng quặng thải, góp phần vào sự phát triển bền vững của ngành công nghiệp khai khoáng [3].

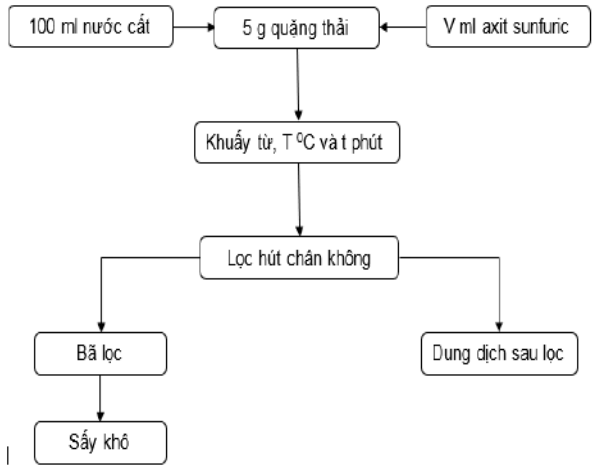
THỰC NGHIỆM

Hóa chất, dụng cụ và thiết bị thí nghiệm: Axit sunfuric 98 % (Trung Quốc), quặng đuôi thải (Nhà máy tuyển quặng Bắc Nhạc Sơn), nước cất, pipet, ống đong, cốc thủy tinh, đĩa sấy, phễu lọc chân không, máy khấy từ, máy hút chân không, tủ sấy, bình đựng mẫu.

Sơ đồ quy trình hòa tan quặng đuôi thải bằng axit sunfuric H_2SO_4 theo sơ đồ Hình 1.

Lấy 100 mL nước cất cho vào cốc thủy tinh 250 mL có chứa 5 g quặng thải. Đổ từ từ V mL axit sunfuric 98 % vào cốc trên. Hỗn hợp trên được đưa lên máy khuấy từ gia nhiệt ở T ^oC và t phút. Hỗn hợp thu

được sau khuấy được lọc hút chân không. Chất rắn thu được đem đi sấy đến khối lượng không đổi và được xác định thành phần bằng phương pháp đo phổ huỳnh quang tia X (XRF) tại Viện Khoa học và Công nghệ Quân sự.



Hình 1: Sơ đồ quy trình hòa tan quặng đuôi thải bằng axit sunfuric H_2SO_4

Hiệu suất hòa tan lượng phốt phát được tính theo công thức:

$$H(\%) = \frac{|\%P_2O_{5đ} - \%P_2O_{5s}|}{\%P_2O_{5đ}} \times 100$$

trong đó:

H: Hiệu suất hòa tan lượng phốt phát (%);

$\%P_2O_{5\,đ}$: Hàm lượng P_2O_5 có trong quặng đuôi thải ban đầu (12,366%);

$\%P_2O_{5s:}$ Hàm lượng P_2O_5 có trong bã rắn sau lọc của quá trình hòa tan với axit.

Nghiên cứu ảnh hưởng của thể tích axit sunfuric 98 % đến quá trình hòa tan quặng đuôi thải: Bằng cách thực hiện thí nghiệm theo Hình 1. Thể tích axit sunfuric được khảo sát từ 1-13 mL. Nhiệt độ khuấy ở 60 ^oC trong vòng 3 phút.

Nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng đến quá trình hòa tan quặng đuôi thải: Thực hiện thí nghiệm theo Hình 1. Thể tích axit sunfuric được khảo sát 12 mL, thời gian khuấy trong 3 phút. Nhiệt độ khuấy thay đổi từ 30 ^oC đến 70 ^oC.

Nghiên cứu ảnh hưởng của thời gian phản ứng đến quá trình hòa tan quặng đuôi thải: Thực hiện thí nghiệm theo Hình 1. Thể tích axit sunfuric được khảo sát 12 mL, nhiệt độ khuấy ở 60 ^oC và thời gian khuấy trong khoảng từ 3-10 phút.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Quặng thải ban đầu sau sấy khô được đo phổ huỳnh quang tia X (XRF) có kết quả như sau:

Bảng 1: Thành phần của quặng thải đuôi ban đầu

MgO	Al_2O3	SiO_2	P_2O_5	K_2O
0,818	7,092	55,975	12,366	1,943
CaO	TiO_2	MnO	Fe_2O_3	
15,669	0,848	0,879	4,410	

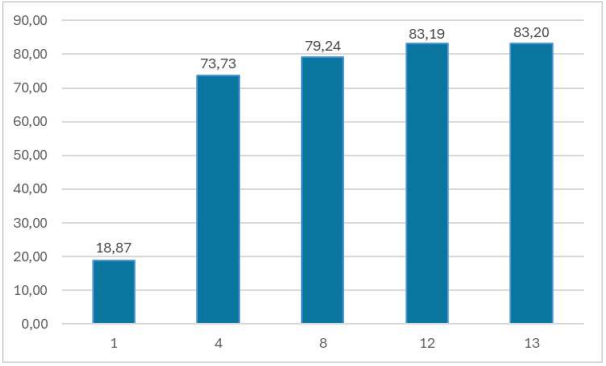
Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của thể tích axit sunfuric 98 % đến quá trình hòa tan quặng đuôi thải

Bã lọc thu được sau khi sấy khô được đo phổ huỳnh quang tia X (XRF) để xác định thành phần hóa học, kết quả thu được thể hiện ở Bảng 2 như sau:

Bảng 2: Thành phần hóa học của bã lọc thu được khi thay đổi thể tích axit sunfuric

V (mL)	**1**	**4**	**8**	**12**	**13**
MgO	0.616	0.543	0.495	0.443	0.441
Al_2O_3	6.921	5.697	5.455	5.245	5.242
SiO_2	58.501	58.459	54.862	53.323	52.738
P_2O_5	**10.032**	**3.249**	**2.567**	**2.079**	**2.078**
K_2O	2.399	2.273	2.036	2.850	2.366
CaO	12.992	8.656	10.160	10.325	14.595
TiO_2	1.064	0.865	0.812	1.044	2.336
MnO	1.174	1.286	1.000	1.614	0.834
Fe_2O_3	6.004	5.325	4.724	7.023	7.020
SO_3	0.297	13.657	17.890	15.955	16.223

Dựa vào kết quả thành phần của bã lọc ở bảng 2 và hiệu suất thu hồi ở Hình 2 nhận thấy: Khi tăng thể tích axit sunfuric từ 1 đến 4 ml thì hiệu suất tăng rất mạnh, từ 18,87 % lên 73,73 %. Điều này cho thấy thể tích H_2SO_4 có vai trò quyết định trong giai đoạn đầu, lượng axit nhỏ chưa đủ để phản ứng diễn ra hiệu quả. Khi tiếp tục tăng thể tích axit sunfuric đến 8 mL, hiệu suất tiếp tục tăng nhưng chậm lại, đạt 79,24 %. Chứng tỏ phản ứng đang dần tiến tới trạng thái tối ưu, bổ sung axit thêm chỉ cải thiện hiệu suất ở mức vừa phải. Khi tăng thể tích axit đến 12 mL và 13 mL, hiệu suất gần như bão hòa, dao động từ 83,19 % đến 83,20 %. Điều này cho thấy việc tăng thêm H_2SO_4 không mang lại hiệu quả đáng kể, lượng axit đã đủ để phản ứng đạt tối đa. Việc tăng thêm axit vượt quá 12 mL không làm tăng hiệu suất rõ rệt, do đó 12 mL có thể coi là thể tích tối ưu.



Hình 2: Hiệu suất thu hồi P_2O_5 khi thay đổi thể tích axit sunfuric

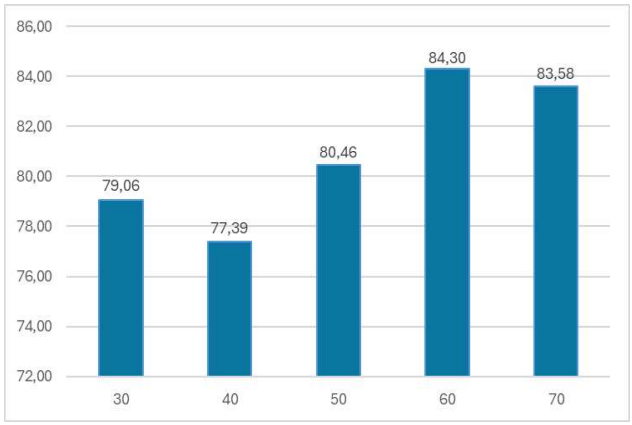
Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng đến quá trình hòa tan quặng đuôi thải:

Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng đến quá trình hòa tan quặng đuôi thải được thể hiện tại Bảng 3 và Hình 3.

Bảng 3: Thành phần hóa học của bã lọc thu được khi thay đổi nhiệt độ phản ứng

Nhiệt độ (^oC)	**30**	**40**	**50**	**60**	**70**
MgO	0.586	0.515	0.373	0.511	0.193
Al_2O_3	6.429	6.464	6.090	6.077	5.968
SiO_2	58.557	58.916	59.093	62.096	55.025
P_2O_5	**2.590**	**2.796**	**2.416**	**1.941**	**2.030**
K_2O	2.414	2.174	3.220	2.342	3.223
CaO	9.051	9.861	9.597	7.917	8.927
TiO_2	0.899	0.863	0.828	0.863	1.476
MnO	1.025	0.770	1.016	1.039	1.938
Fe_2O_3	4.565	3.269	4.742	4.546	9.059
SO_3	13.884	14.370	13.220	12.667	12.161

Kết quả nghiên cứu cho thấy nhiệt độ phản ứng có ảnh hưởng rõ rệt đến hiệu suất. Trong khoảng 30-40 °C, hiệu suất dao động từ 77,39 % đến 79,06 %, cho thấy phản ứng chưa đạt điều kiện tối ưu. Khi tăng nhiệt độ từ 40 °C đến 60 °C, hiệu suất tăng đáng kể và đạt giá trị cực đại tại 60 °C với 84,30 %. Tuy nhiên, khi nhiệt độ tiếp tục tăng lên 70 °C, hiệu suất giảm nhẹ còn 83,58 %, chứng tỏ phản ứng không còn được cải thiện ở mức nhiệt độ cao hơn. Do đó, có thể khẳng định rằng 60 °C là nhiệt độ tối ưu để đạt hiệu suất phản ứng cao nhất, trong khi các mức nhiệt độ thấp hơn hoặc cao hơn đều không mang lại hiệu quả tương tự.



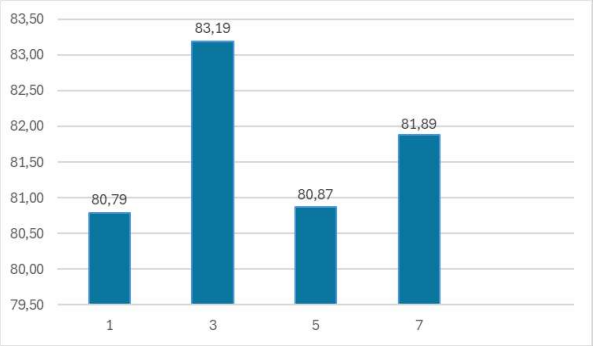
Hình 3: Hiệu suất thu hồi P_2O_5 khi thay đổi nhiệt độ phản ứng

Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của thời gian phản ứng đến quá trình hòa tan quặng đuôi thải:

Bảng 4: Thành phần hóa học của bã lọc thu được khi thay đổi thời gian phản ứng

Thời gian (phút)	**1**	**3**	**5**	**7**
MgO	0.601	0.458	0.523	0.358
Al_2O_3	6.385	5.609	5.562	5.023
SiO_2	65.975	59.702	56.184	51.290
P_2O_5	**2.376**	**2.079**	**2.365**	**2.240**
K_2O	2.378	2.359	2.070	2.170
CaO	6.354	8.959	10.131	12.272
TiO_2	0.846	0.795	0.681	0.875
MnO	0.874	0.917	0.917	0.904
Fe_2O_3	4.884	4.660	4.023	4.541
SO_3	9.329	14.461	17.545	20.319

Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng đến quá trình hòa tan quặng đuôi thải được thể hiện tại Bảng 4 và Hình 4. Kết quả thí nghiệm cho thấy hiệu suất phản ứng tăng từ 80,79 % (1 phút) lên giá trị cực đại 83,19 % tại 3 phút, sau đó giảm nhẹ còn 80,87 % và 81,89 % khi kéo dài đến 5 phút và 7 phút. Điều này chứng tỏ thời gian phản ứng 3 phút là tối ưu trong điều kiện khảo sát, đảm bảo hiệu suất cao và hạn chế các phản ứng phụ có thể xảy ra khi kéo dài thời gian. Nếu để lâu hơn thời gian 3 phút thì quá trình hòa tan sẽ sinh ra các phản ứng phụ chứa các ion Ca^{2+}, Mg^{2+},… gây thất thoát một lượng phốt phat do có khả năng sinh ra các hợp chất không mong muốn hoặc kết tủa khó tan.



Hình 4: Hiệu suất thu hồi P_2O_5 khi thay đổi thời gian phản ứng

Từ các kết quả khảo sát trên, thông số thực nghiệm tối ưu là: Thể tích axit sunfuric 12 mL, nhiệt độ phản ứng 60 ^oC, thời gian phản ứng 3 phút.

KẾT LUẬN

Đã thu hồi được P_2O_5 từ quặng đuôi thải trong quá trình tuyển quặng Apatit bằng axit sunfuric.

Đã khảo sát ảnh hưởng của thể tích axit, nhiệt đọ và thời gian phản ứng đến quá trình thu hồi được P_2O_5 từ quặng đuôi thải trong quá trình tuyển quặng Apatit và xác định được điều kiện tối ưu với tác thông số như sau: Thể tích axit sunfuric 12 mL (tương đương C_M = 1,96 M), Nhiệt độ phản ứng: 60 ^oC và thời gian phản ứng: 3 phút.

Sản phẩm có thể trực tiếp đưa vào các quy trình sản xuất mà không cần thông qua một bước trung gian nào khác.

Lời cảm ơn: Nghiên cứu này được tài trợ bởi Đại học Bách khoa Hà Nội trong đề tài mã số T2024-PC-069.

Tài liệu tham khảo

1. T.V. Được et al.. Đại học Mỏ - Địa chất, Việt Nam (2023).
2. Y. Yu et al.. School of Metallurgy, Northeastern University (2024).
3. P.V. Luận. Khoa Mỏ, Trường Đại học Mỏ - Địa chất, Việt Nam (2021).
4. I. Solomons. Min. Wkly. (2017).
5. K.A. Hudson-Edwards et al.. Elements 7 375-380 (2011).
6. United Nations. Special Edition (2023).
7. M. Edraki et al., J. Clean. Prod., 84 411-420 (2014).
8. B.G. Lottermoser. Third Ed., Springer (2007).
9. P.K. Parhi et al., Int. J. Miner. Process. 119 (2013).
10. M.K. Jha et al., Hydrometallurgy 165 (2016).

DỰ ĐOÁN NĂNG LƯỢNG HÌNH THÀNH CỦA VẬT LIỆU 2D PENTA-NiN_2 BẰNG MÁY HỌC ÁP DỤNG MẠNG NEURAL NHÂN TẠO

Nguyễn Thành Tiên[1,*], Phạm Thị Bích Thảo[1], Lê Nhật Thanh[1,2], Nguyễn Hải Đăng[1,3]

[1]Khoa Khoa học Tự nhiên, Trường Đại học Cần Thơ, Ninh Kiều, Cần Thơ
[2]Trường THPT Chuyên Nguyễn Bỉnh Khiêm, Vĩnh Long
[3]Khoa Cơ bản, Trường Đại học Nam Cần Thơ, An Bình, Cần Thơ

*Email: nttien@ctu.edu.vn

Tóm tắt:

Thế tương tác liên nguyên tử máy học (MLIP) đã trở thành một công cụ thiết yếu trong mô hình hóa vật liệu, với độ chính xác tương đương lý thuyết hàm mật độ (DFT) nhưng chi phí tính toán giảm đáng kể. Nghiên cứu này phát triển mô hình máy học dựa trên mạng neural nhân tạo (ANN), để xác định MLIP với bộ dữ liệu huấn luyện được thu thập từ mô phỏng động lực học phân tử (AIMD), nhằm dự đoán năng lượng hình thành của vật liệu hai chiều penta-NiN_2. Kết quả cho thấy, khi tỉ lệ dữ liệu tập huấn luyện - tập kiểm tra lần lượt là 80% và 20% sau 5000 bước huấn luyện mang lại sự cân bằng tốt nhất giữa hiệu suất và sai số về năng lượng. Các kết quả thu được cung cấp những hiểu biết sâu sắc về hiệu năng của mô hình MLIP trong việc dự đoán năng lượng và lực của vật liệu hai chiều penta-NiN_2. Điều này mở ra những hướng đi mới cho các nghiên cứu tính toán vật liệu trong tương lai, cho phép khám phá các tính chất động học và nhiệt động của các hệ vật liệu phức tạp một cách hiệu quả.

Từ khóa: Mạng neural nhân tạo, thế tương tác liên nguyên tử, động lực học phân tử, vật liệu hai chiều.

GIỚI THIỆU

Khoa học vật liệu đang đứng trước một cuộc cách mạng nhờ sự hội tụ với máy học (ML), một phương pháp tiếp cận mới dựa trên dữ liệu. Bằng cách học từ các bộ dữ liệu lớn, các mô hình ML có khả năng dự đoán nhanh chóng đặc tính của các vật liệu mới mà không cần đến các mô phỏng hay thực nghiệm tốn kém [1-2]. Cách tiếp cận này không chỉ đẩy nhanh quá trình sàng lọc và tối ưu hóa vật liệu, mà còn mở ra khả năng thiết kế có chủ đích các vật liệu tiên tiến, trở thành một công cụ thiết yếu trong nghiên cứu và phát triển vật liệu hiện đại [3].

Việc xây dựng thế tương tác liên nguyên tử máy học (MLIP) bằng mạng neural nhân tạo (ANN) là một phương pháp tiên tiến, hoạt động dựa trên nguyên tắc phân tách năng lượng tổng thành các đóng góp từ môi trường cục bộ của từng nguyên tử. Các mạng neural được huấn luyện để học mối quan hệ phức tạp giữa cấu trúc và năng lượng từ các bộ dữ liệu lớn, với độ tinh cậy cao từ các mô phỏng động lực học phân tử (AIMD). Sau khi được huấn luyện, thế ANN-MLIP có thể dự đoán năng lượng và lực với độ chính xác tiệm cận mức lượng tử nhưng với tốc độ nhanh hơn nhiều lần, cho phép thực hiện các mô phỏng phức tạp với quy mô lớn [4].

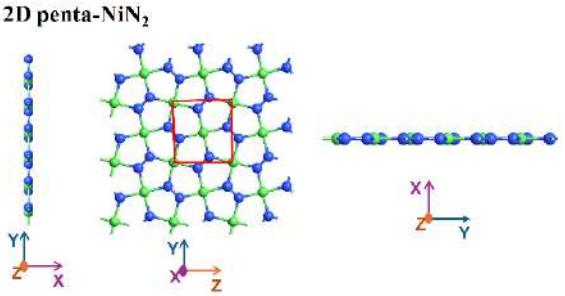
Vật liệu hai chiều (2D) penta-NiN_2 (nickel diazenide) là một chất bán dẫn mới với cấu trúc tinh thể ngũ giác độc đáo, khác với cấu trúc lục giác quen thuộc của các vật liệu 2D khác, cấu trúc ngũ giác này tương tự kiểu lát gạch Cairo, được dự đoán sẽ mang lại nhiều đặc tính quang điện tử và cơ học dị hướng đầy hứa hẹn. Thông qua việc kết hợp giữa thiết kế hóa tinh thể và tổng hợp áp suất cao, nhóm nghiên cứu của Bykov đã khẳng định sự tồn tại của penta-NiN_2 (p-NiN_2), một vật liệu dạng lớp dày cỡ nguyên tử cho thấy nhiều tiềm năng tổng hợp và ứng dụng [5].

Trong nghiên cứu này, chúng tôi phát triển một thế MLIP dựa trên ANN. Mô hình được huấn luyện từ bộ dữ liệu trong các mô phỏng AIMD cho hệ vật liệu 2D p-NiN_2. Mục tiêu chính là dự đoán chính xác năng lượng hình thành của cấu trúc, một thông số then chốt phản ánh độ bền nhiệt động học của hệ. Hiệu suất của các mô hình được định lượng và so sánh thông qua các chỉ số thống kê như sai số căn quân phương (RMSE) và hệ số xác định (R^2), nhằm lựa chọn ra mô hình tốt nhất. Các tính toán được lập trình với ngôn ngữ Python trên nền tảng đám mây Google Colab, hướng tới việc xây dựng một quy trình làm việc linh hoạt, có khả năng mở rộng cho các hệ vật liệu đa dạng.

PHƯƠNG PHÁP TÍNH TOÁN

Cấu trúc của vật liệu 2D p-NiN_2 (Hình 1) được xây dựng và tối ưu dựa trên lý thuyết phiếm hàm mật độ (DFT), được tính hợp trong phần mềm Vienna Ab

initio Simulation Package (VASP) [6]. OUTCAR của quá trình này cung cấp 10.000 bộ dữ liệu, bao gồm thông tin chi tiết về tọa độ các nguyên tử, năng lượng hình thành và lực tương tác. Dữ liệu này là nền tảng để huấn luyện thế MLIP với mạng neural có ba lớp ẩn có số node 2, 4 và 8 ở mỗi lớp, nhằm mô tả môi trường cục bộ của nguyên tử, mạng neural chính dùng để khớp dữ liệu năng lượng và lực cũng có ba lớp ẩn với 100 node cho mỗi lớp, thông qua bộ công cụ DeepMD-kit [7].

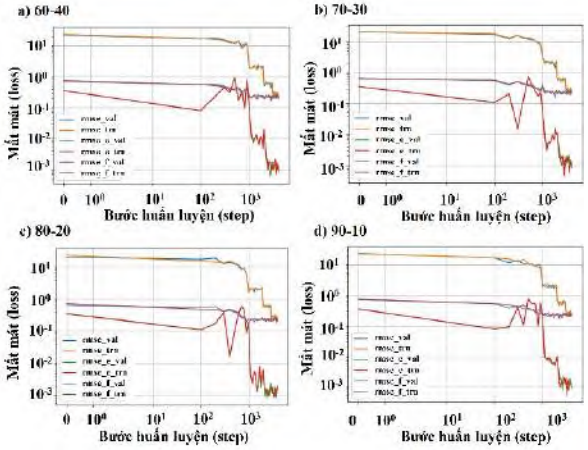


Hình 1: Cấu trúc penta-NiN_2 với các góc nhìn khác nhau (các quả cầu xanh dương và xanh lá lần lượt đại diện cho nguyên tử nickel và nitrogen)

Để tìm ra mô hình MLIP có hiệu suất cao và đáng tin cậy nhất, quá trình huấn luyện được thực hiện với các tham số khác nhau. Cụ thể, nghiên cứu tiến hành thay đổi các tham số quan trọng như tỉ lệ phân chia dữ liệu cho tập huấn luyện (training set) - tập kiểm tra (validation set), cũng như tổng số bước huấn luyện (training steps). Bằng cách so sánh chỉ số RMSE, R^2 và độ lệch của năng lượng dự đoán/thực tế thu được sau mỗi lần thay đổi, với mục tiêu xác định bộ tham số tối ưu để mô hình có khả năng dự đoán tốt nhất năng lượng hình thành của mẫu vật.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

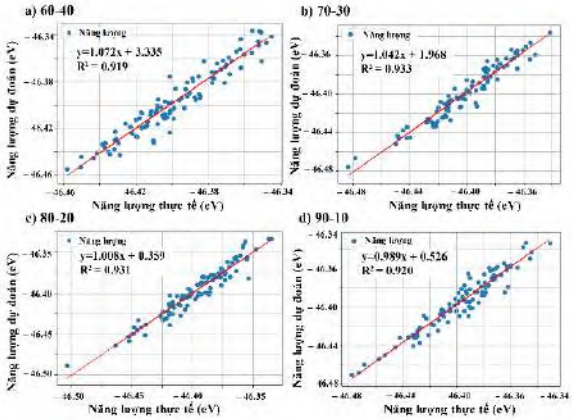
Đầu tiên, trong bất kỳ quy trình máy học nào, việc phân chia bộ dữ liệu ban đầu thành các tập con riêng biệt là một bước chuẩn bị mang tính nền tảng và cực kỳ quan trọng. Thông thường, dữ liệu sẽ được chia thành hai tập chính là tập huấn luyện và tập kiểm tra. Để đánh giá quá trình huấn luyện của mô hình, Hình 2 biểu thị các đường cong học (learning curves) của bốn mô hình MLIP được huấn luyện với các tỉ lệ phân chia tập huấn luyện-kiểm tra khác nhau, 2a) 60-40, 2b) 70-30, 2c) 80-20, và 2d) 90-10. Trục tung biểu diễn hàm mất mát (loss) theo thang logarit, trong khi trục hoành biểu diễn số bước huấn luyện (step). Các đường cong biểu thị sai số căn quân phương (RMSE) cho năng lượng (e) và lực (f) trên cả tập huấn luyện (trn) và tập kiểm tra (val). Nhìn chung, cả bốn mô hình đều cho thấy xu hướng hội tụ tốt. Sai số trên tập huấn luyện giảm dần khi số bước huấn luyện tăng lên, chứng tỏ các mô hình đã học được các mối tương quan từ dữ liệu cung cấp. Sai số trên tập kiểm tra (rmse_val) cũng giảm theo và ổn định ở các bước cuối, cho thấy các mô hình có khả năng khái quát hóa nhất định. Cụ thể với hai mô hình 60-40 và 70-30 cho thấy giá trị sai số rmse_val còn khá lớn (khoảng 10^{-1}). Khoảng cách giữa sai số huấn luyện và sai số kiểm tra cũng cho thấy độ chênh lệch khá rõ, đặc biệt là với sai số lực (rmse_f_val và rmse_f_trn), cho thấy dấu hiệu của hiện tượng overfitting. Với hai mô hình 80-20 và 90-10 cho thấy rmse_val thấp hơn đáng kể so với hai mô hình trên, tiệm cận với mức sai số huấn luyện. Điều này cho thấy khi được cung cấp nhiều dữ liệu hơn (80% hoặc 90%), mô hình có khả năng khái quát hóa tốt hơn, đưa ra dự đoán chính xác hơn trên dữ liệu mới.



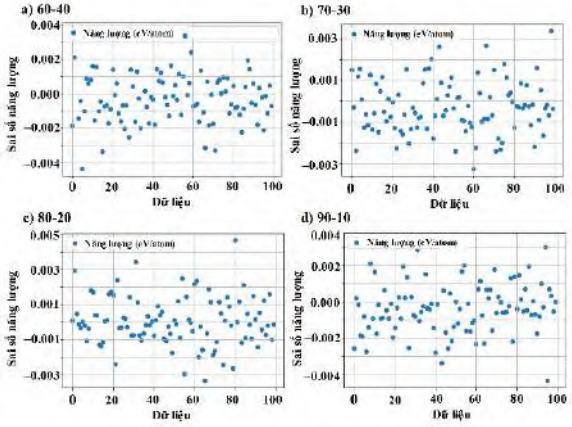
Hình 2: Biểu đồ thể hiện các đường cong học theo số bước huấn luyện

Để đánh giá hiệu suất của các mô hình, Hình 3 thể hiện mối tương quan giữa năng lượng dự đoán bởi các mô hình MLIP và năng lượng thực tế từ dữ liệu cho bốn tỉ lệ phân chia tập huấn luyện-kiểm tra. Mỗi biểu đồ hiển thị phương trình đường hồi quy tuyến tính (đường lý tưởng) và hệ số xác định R^2. Nhìn chung, các điểm dữ liệu trong biểu đồ đều có xu hướng tập trung gần đường lý tưởng, cho thấy các mô hình MLIP đã học được mối quan hệ giữa cấu trúc và năng lượng một cách khá tốt. Tuy nhiên, sự phân tán của các điểm khác nhau giữa các tỉ lệ phân chia cho thấy sự khác biệt về độ chính xác dự đoán. Ngoài ra hệ số R^2 cho biết sai số của năng lượng dự đoán và năng lượng thực tế. Giá trị R^2 càng gần 1, mô hình càng chính xác. Cụ thể, mô hình 60-40 đạt R^2 = 0,919, đây là giá trị thấp nhất trong bốn mô hình, cho thấy độ dự đoán kém chính xác nhất. Mô hình 70-30 có R^2 = 0,933, giá trị này cao hơn so với mô hình 60-40, cho thấy sự cải thiện về khả năng dự đoán khi tăng kích thước tập huấn luyện. Mô hình 80-20 với R^2 = 0,931, hơi thấp hơn

so với mô hình 70-30 nhưng sự chênh lệch khá nhỏ. Mô hình 90-20 có R^2 = 0,920, tương tự như mô hình 60-40, mô hình này có giá trị R^2 tương đối thấp so với hai mô hình 70-30 và 80-20. Có thể thấy mô hình 70-30 có thể đạt được hiệu suất dự đoán năng lượng tốt, với R^2 cao nhất (0,933). Mặc dù mô hình 80-20 có giá trị R^2 thấp hơn (0,931), tuy nhiên sự khác biệt này không đáng kể, kết hợp với phân tích về đường cong học, tỉ lệ 80-20 cho thấy sự cân bằng tốt hơn giữa hiệu suất và độ tin cậy, do kích thước tập huấn luyện lớn hơn.

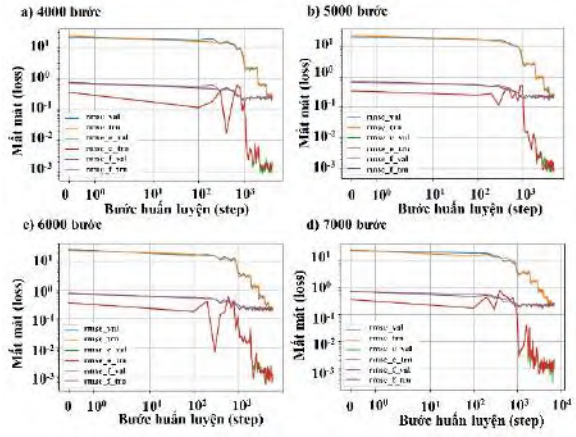


Hình 3: Biểu đồ thể hiện sự tương quan giữa năng lượng dự đoán và thực tế của các mô hình



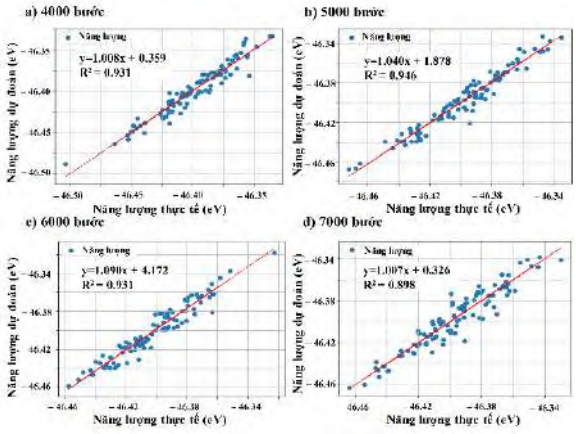
Hình 4: Độ lệch của năng lượng dự đoán và năng lượng thực tế

Ngoài ra, Hình 4 biểu diễn sai số dự đoán năng lượng, được tính bằng năng lượng dự đoán trừ năng lượng thực tế, cho từng điểm dữ liệu trong tập kiểm tra. Kết quả cho thấy mô hình được huấn luyện với ít dữ liệu nhất (60-40) có sai số lớn và phân tán mạnh. Với hai mô hình được huấn luyện với nhiều dữ liệu hơn 70-30 và 80-20, cho thấy hiệu suất cải thiện hơn. Sai số của hai mô hình này không chỉ có biên độ nhỏ mà còn phân bố gần hơn quanh giá trị 0, chứng tỏ các dự đoán chính xác hơn so với mô hình 60-40. Mặc khác, tuy mô hình 90-10 được huấn luyện với nhiều dữ liệu nhất nhưng hiệu suất thấp hơn so với mô hình 80-20, thậm chí phân bố sai số còn rộng hơn. Do đó, có thể thấy việc tăng lượng dữ liệu huấn luyện từ 60% lên 80% giúp cải thiện đáng kể hiệu năng của mô hình MLIP. Mô hình với tỉ lệ phân chia 80-20 là lựa chọn tối ưu nhất, vì nó không chỉ đạt được sai số huấn luyện và kiểm tra thấp (Hình 2), hệ số R^2 cao (Hình 3), mà phân bố sai số dự đoán nhỏ và tập trung (Hình 4), thể hiện sự cân bằng giữa độ chính xác và khả năng khái quát hóa.

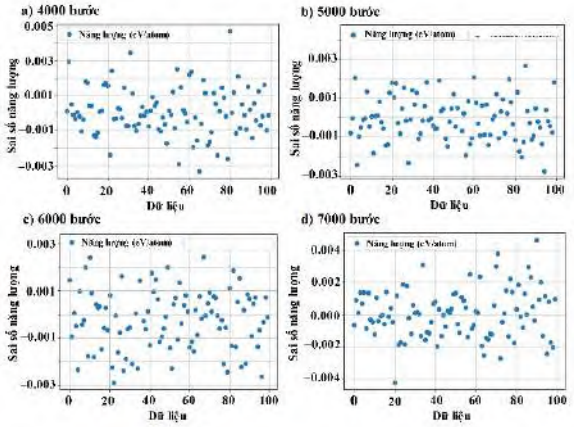


Hình 5: Các đường cong học theo số bước khác nhau của mô hình 80-20

Sau khi đã chọn được mô hình 80-20 là tối ưu nhất về tỉ lệ phân chia dữ liệu, nghiên cứu tiếp tục đi sâu vào phân tích để tìm ra số bước huấn luyện phù hợp nhất cho mô hình này. Hình 5 biểu thị đường cong học theo số bước khác nhau với quá trình hội tụ của mô hình 80-20 tại các điểm dừng 4000, 5000, 6000 và 7000 bước. Kết quả cho thấy, tất cả sai số huấn luyện (rmse_trn) đều giảm và thấp hơn sai số kiểm tra (rmse_val), cho thấy mô hình đang học khá tốt. Từ 4000 đến 5000 bước rmse_val tiếp tục giảm nhẹ và đạt đến một mức ổn định vào khoảng 5000 bước, tiếp đến từ 5000 đến 7000 bước rmse_val gần như không đổi, cho thấy mô hình đã hội tụ hoàn toàn. Việc tiếp tục huấn luyện không mang lại lợi ích trong việc giảm sai số trên tập kiểm tra, thậm chí có thể làm tăng nhẹ khoảng cách với sai số huấn luyện, tiềm ẩn nguy cơ overfitting. Điều này cũng được xác nhận thông qua hệ số xác định R^2 của mô hình 80-20 theo số bước khác nhau được thể hiện ở Hình 6. Kết quả tại 5000 bước giá trị R^2 = 0,946, đây là giá trị cao nhất so 4000, 6000, và 7000 bước với các giá trị R^2 lần lượt là 0,931, 0,931 và 0,898. Ngoài ra, đồ thị sai số năng lượng (Hình 7) cho thấy mô hình với 5000 bước huấn luyện có các điểm phân bố gần đường y = 0 nhất, với biên độ trong khoảng ±0,003 eV/atom. Còn với 7000 bước cho thấy độ phân tán rộng, vì vậy các dự đoán có sai số cao hơn và kém ổn định hơn.



Hình 6: Hệ số xác định tại các bước huấn luyện khác nhau mô hình 80-20



Hình 7: Sai số năng lượng tại các bước khác nhau của mô hình 80-20

Từ các phân tích có thể thấy 5000 bước huấn luyện là số bước tối ưu cho mô hình 80-20. Tại đây, mô hình đạt được sự cân bằng tốt, vừa hội tụ đầy đủ, vừa cho độ chính xác dự đoán cao (R^2 lớn nhất) và sai số thấp nhất mà chưa rơi vào tình trạng overfitting. Việc huấn luyện thêm không cải thiện hiệu suất mà ngược lại còn làm giảm khả năng khái quát hóa của mô hình.

KẾT LUẬN

Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã xây dựng và tối ưu thành công một thế tương tác liên nguyên tử máy học dựa trên mạng neural nhân tạo, để mô tả năng lượng và lực của cấu trúc p-NiN_2. Bằng cách khảo sát và đánh giá các tham số, nghiên cứu đã xác định được các điều kiện tối ưu để huấn luyện mô hình. Kết quả, tỉ lệ phân chia dữ liệu 80% cho tập huấn luyện và 20% cho tập kiểm tra mang lại sự cân bằng tốt nhất giữa hiệu suất và sai số năng lượng. Hơn nữa, việc phân tích quá trình huấn luyện cho thấy mô hình đạt được độ chính xác cao nhất (R^2 = 0,946) và sai số dự đoán thấp nhất với 5000 bước huấn luyện. Việc huấn luyện với số bước ít hơn khiến mô hình chưa hội tụ hoàn toàn, trong khi huấn luyện lâu hơn dẫn đến hiện tượng overfitting và làm giảm hiệu suất trên tập dữ liệu kiểm tra.

Nghiên cứu xác nhận tính hiệu quả của việc áp dụng học sâu nhằm phát triển các thế năng lượng cho các hệ vật liệu khác nhau. Mô hình MLIP thu được với tỉ lệ phân chia tập huấn luyện - kiểm tra và số bước tối ưu, giúp cho việc khám phá các tính chất động học và nhiệt động của vật liệu trở nên khả thi ở quy mô lớn, phá vỡ rào cản về thời gian và chi phí tính toán của các phương pháp mô phỏng truyền thống.

Lời cảm ơn: Công trình này được thực hiện với sự hỗ trợ của quỹ Nafosted trong đề tài mã số 103.01-2023.06.

Tài liệu tham khảo

1. J. Schmidt, G. Marques, S. Botti, L. Marques, npj Computational Materials, 5, 1, 83 (2019).
2. N. Thanh Tien, P. Thi Bich Thao, D. Khanh Nguyen, N. Le Thanh, V. Khuong Dien, Journal of Applied Physics, 137, 8, (2025).
3. K.T. Butler, D. W. Davies, H. Cartwright, O. Isayev, A. Walsh, Nature, 559, 7715, 547-555 (2018).
4. L. Guo, Y. Liu, L. Yang, B. Cao, Journal of Applied Physics, 137, 8, (2025).
5. M. Bykov, E. Bykova, S. Chariton, et al., ACS Nano, 15, 8, 13539-13546 (2021).
6. J. Hafner, Journal of computational chemistry, 29(13), 2044-2078 (2008).
7. H. Wang, L. Zhang, J. Han, Computer Physics Communications, 228, 178-184 (2018).

VẬT LIỆU BIẾN HOÁ HẤP THỤ DẢI RỘNG CHO ỨNG DỤNG NGỤY TRANG Ở VÙNG SÓNG VI BA VÀ HỒNG NGOẠI

Nguyễn Phồn Hai[1], Nguyễn Phúc Vinh[3], Bùi Sơn Tùng[1,2], Nguyễn Hải Anh[1,2], Dương Thị Hà[4], Phạm Văn Điện[5], Hồ Trường Giang[2], Nguyễn Thanh Tùng[1,2], Vũ Đình Lãm[1], Bùi Xuân Khuyến[1,2,*]

[1]Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam,
Số 18 Hoàng Quốc Việt, Nghĩa Đô, Hà Nội
[2]Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, Số 18 Hoàng Quốc Việt, Nghĩa Đô, Hà Nội
[3]Đại học Bách khoa Hà Nội, Số 01 Đại Cồ Việt, Bạch Mai, Hà Nội
[4]Trường Đại học sư phạm Thái Nguyên, Phan Đình Phùng, Thái Nguyên
[5]Học viện Hậu cần, Bồ Đề, Hà Nội

*Email: khuyenbx@ims.vast.ac.vn

Tóm tắt:

Nghiên cứu này trình bày một phương pháp thiết kế và tối ưu vật liệu biến hóa (metamaterials-MMs) phục vụ mục tiêu ngụy trang điện từ trong hai vùng phổ: vi ba (1-20 GHz) và hồng ngoại. Cấu trúc vật liệu MMs được đề xuất mô phỏng dạng lai hóa với mục tiêu đạt hiệu suất hấp thụ cao (trên 90 %) trong dải tần số sóng vi ba và được tối ưu tính toán cho giảm thiểu năng lượng phát xạ nhiệt trong vùng hồng ngoại. Nhằm tăng hiệu quả dự đoán cấu trúc tối ưu và rút ngắn thời gian tính toán, một số thuật toán học máy (ví dụ, Bayesian Optimization - BO) sẽ được tích hợp vào quá trình thiết kế cấu trúc MMs. So với phương pháp quét tham số truyền thống, BO cho thấy khả năng xác định các thiết kế có hiệu suất hoạt động cao trong không gian có giá trị của tham số hình học thay đổi rộng, đồng thời, số lần mô phỏng được giảm xuống đáng kể. Kết quả mô phỏng cho thấy cấu trúc tối ưu đạt hiệu suất hấp thụ trên 90 % trong dải tần từ 4,4 GHz đến 18 GHz, đồng thời duy trì hệ số phát xạ hồng ngoại thấp (nhỏ hơn 0,3). Phương pháp đề xuất trong công trình này mở ra triển vọng cho các ứng dụng thiết kế các cấu trúc vật liệu thông minh, thích ứng linh hoạt với sự thay đổi của điều kiện môi trường, đặc biệt trong các hệ thống cảm biến và ngụy trang đa phổ.

Từ khóa: Vật liệu biến hoá, hấp thụ tuyệt đối, ngụy trang điện từ, phát xạ hồng ngoại thấp, tối ưu Bayesian.

GIỚI THIỆU

Trong lĩnh vực quốc phòng an ninh, công nghệ ngụy trang hướng tới việc che giấu đặc trưng mục tiêu trước các hệ thống giám sát đa phổ, ngày càng đòi hỏi độ tinh tế và linh hoạt [1, 2]. Các phương thức truyền thống thường chỉ hiệu quả trong việc tạo ra các cấu trúc hấp thụ sóng điện từ ở một miền quang phổ riêng lẻ [3, 4] nên khó đáp ứng yêu cầu đồng thời giảm phản xạ radar và dấu vết hồng ngoại. Nhiều nghiên cứu đã phát triển vật liệu hấp thụ cho tàng hình radar và cảm biến hồng ngoại - ví dụ pha trộn bột kim loại với vật liệu hấp thụ vi ba [5] hoặc dùng cấu trúc tinh thể quang 1D [6]. Tuy nhiên, vì tính chất điện từ của các vật liệu tích hợp hoặc cơ chế cộng hưởng của thiết kế truyền thống, các giải pháp này thường có phát xạ hồng ngoại cao hoặc chỉ đạt được hấp thụ vi ba mạnh trong dải hẹp, làm hạn chế ứng dụng thực tiễn.

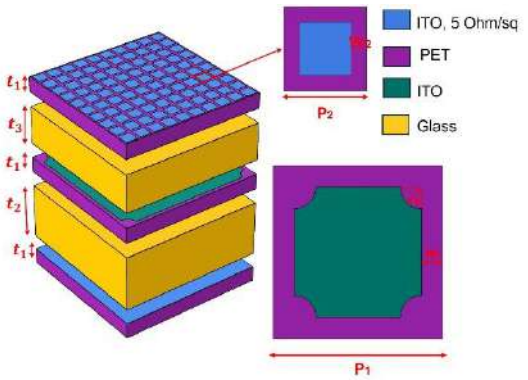
Vật liệu biến hóa do cấu trúc điện từ nhân tạo là một giải pháp đầy triển vọng để giải quyết những thách thức này. Điểm đặc trưng của MMs là khả năng cho phép điều chỉnh đồng thời các cộng hưởng điện và cộng hưởng từ nhờ vào việc thiết kế hình học của các nguyên tử biến hóa (meta-atom), từ đó tạo ra những đáp ứng điện từ phi tự nhiên mà vật liệu truyền thống không có. Nhờ đó, MMs đã được khai thác trong nhiều ứng dụng như che chắn điện từ [7, 8], tàng hình sóng [9, 10], và cảm biến độ nhạy cao [11, 12].

Trong nghiên cứu này, chúng tôi trình bày thiết kế và mô phỏng một loại vật liệu ngụy trang đa phổ (multispectral camouflage material) dựa trên vật liệu biến hóa, có khả năng đồng thời hấp thụ mạnh sóng vi ba dải rộng, duy trì hệ số phát xạ thấp trong vùng hồng ngoại và đảm bảo độ trong suốt ở vùng ánh sáng khả kiến. Để nâng cao hiệu quả thiết kế chúng tôi tích hợp thuật toán Bayesian Optimization (BO) [13], nhằm cân bằng thăm dò - khai thác trong không gian tham số, qua đó giảm đáng kể số lần mô phỏng và tăng độ tin cậy của nghiệm (thông số cấu trúc) tối ưu.

CƠ SỞ LÝ THUYẾT VÀ MÔ PHỎNG

Cấu trúc ô cơ sở của vật liệu vật liệu biến hóa gồm ba phần chính: lớp chắn hồng ngoại (IRL), lớp hấp thụ vi ba (MAL) và lớp phản xạ (MRL), được ngăn cách bởi hai lớp điện môi, được minh họa trong

Hình 1. Lớp IRL trên cùng bao gồm các cấu trúc ô cơ sở hình vuông là vật liệu ITO có điện trở bề mặt 5.0 Ω/sq, được gắn trên nền polyetylen terephthalate (PET) với kích thước ô cơ sở p_2 = 0,8 mm (Hình 1b). Lớp MAL ở giữa được thiết kế từ màng ITO có tổn hao điện trở lớn, nhằm đạt hiệu quả hấp thụ sóng vi ba dải rộng, với kích thước ô cơ sở p_1 = 8 mm (Hình 1c). Lớp MRL tại đáy là một màng ITO phẳng (5,0 Ω/sq.) hoạt động như một gương phản xạ. Hai lớp điện môi đệm được chế tạo từ thủy tinh với độ dày lần lượt là t_1 và t_2, có hằng số điện môi tương đối là 3.8-j0.01. Nền PET có chiều dày 0,175 mm, với hằng số điện môi là 3(1-j0.06)



Hình 1: (a) Cấu trúc ô cơ sở của vật liệu biến hóa đề xuất, (b) hình chiếu trên của lớp chắn hồng ngoại (IRL), (c) hình chiếu trên của lớp hấp thụ sóng vi ba (MAL)

Theo Định luật Stefan-Boltzmann [12], giảm hệ số phát xạ ε là chìa khóa để hạ thấp năng lượng bức xạ, từ đó đạt được ngụy trang hồng ngoại. Trong cấu trúc MMs được đề xuất, lớp chắn hồng ngoại IRL được thiết kế dựa trên nguyên lý bề mặt chọn lọc tần số dạng điện dung (capacitive frequency selective surface - CFSS). Hệ số phát xạ hiệu dụng của lớp IRL xấp xỉ theo tỉ phần diện tích phủ vật liệu ITO:

$$\varepsilon = \varepsilon_{ITO}\delta_{ITO} + \varepsilon_{PET}(1 - \delta_{ITO}) \quad (1)$$

với $\varepsilon_{ITO} = 0{,}09$, $\varepsilon_{PET} = 0{,}9$ [14] và δ_{ITO} là tỉ lệ phần diện tích che phủ của ITO. Tăng δ_{ITO} làm giảm ε nhưng có thể ngăn cản sự truyền qua của sóng vi ba. Tính toán cho thấy, để $\varepsilon < 0{,}3$ kích thước khe hở của ô cơ sở cần thỏa mãn điều kiện $w_2 < 0{,}06$ mm.

Bài toán thiết kế được đặt dưới dạng tối ưu đa mục tiêu: đồng thời xét băng thông, hiệu suất hấp thụ và độ dày. Độ rộng băng tương đối (FBW) được định nghĩa trên miền tần số có hấp thụ > 90 % như sau:

$$FWB = \frac{2(f_H - f_L)}{f_H + f_L} \quad (2)$$

với: f_H và f_L lần lượt là tần số cận trên và cận dưới có hấp thụ > 90 %.

Dựa trên giới hạn Rozanov vốn chỉ ra rằng băng thông hấp thụ bị ràng buộc bởi độ dày và phản xạ, thước đo FoM [15] được lựa chọn để chuẩn hoá so sánh giữa các cấu trúc:

$$FoM = \frac{\lambda_H - \lambda_L}{t} \quad (3)$$

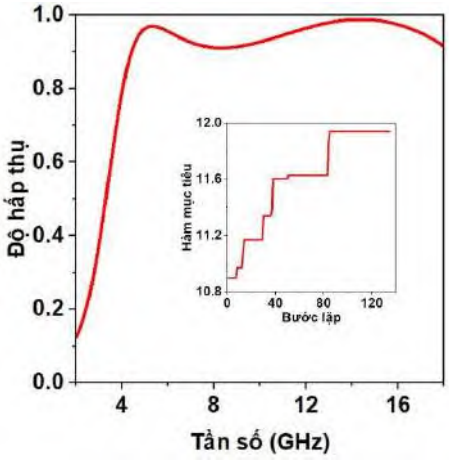
trong đó: t là độ dày, còn λ_H, λ_L là bước sóng cận trên và dưới của dải hấp thụ. Hàm mục tiêu được chọn là $F_{obj} = FWB \cdot FoM$, với giá trị càng cao biểu thị sự kết hợp tối ưu giữa hiệu suất điện từ và tính gọn nhẹ của vật liệu biến hóa.

Quy trình tối ưu hóa vật liệu MMs được xây dựng trên không gian tham số $X = [R, r, w_1, w_2, t_1, t_2]$ với miền giá trị xác định và ràng buộc hình học nhằm đảm bảo tính khả thi chế tạo. Mỗi cấu hình X được mô phỏng bằng phần mềm CST Studio Suite để xác định hệ số hấp thụ, từ đó tính toán hàm mục tiêu. Trong quá trình tối ưu, chúng tôi sử dụng thuật toán BO triển khai bằng thư viện PHYSBO [13]. Để giảm chi phí tính toán, PHYSBO xấp xỉ Gaussian process bằng bản đồ đặc trưng ngẫu nhiên, cập nhật ma trận hiệp phương sai bằng cập nhật Cholesky hạng 1 và tự động điều chỉnh siêu tham số thông qua cực đại hóa khả dĩ loại II; nhờ vậy quá trình huấn luyện và cập nhật mô hình thay thế diễn ra nhanh và ổn định. Tập dữ liệu khởi tạo gồm 50 cấu hình ngẫu nhiên lấy mẫu trong miền tham số. Tại mỗi vòng lặp, hàm thu nhận Cải thiện kỳ vọng (EI) đề xuất ứng viên tiếp theo có kỳ vọng cải thiện lớn nhất; ứng viên này được mô phỏng trên CST và kết quả được dùng để cập nhật mô hình BO. Quy trình lặp cho đến khi đạt ngân sách tối đa 150 vòng hoặc khi giá trị trung bình của độ thay đổi tương đối của hàm mục tiêu tốt nhất trong 50 vòng liên tiếp không vượt quá 10^{-6}. Cấu hình thu được tại thời điểm dừng được xem là thiết kế tối ưu vì đạt F_{obj} cực đại với số lần mô phỏng CST tối thiểu.

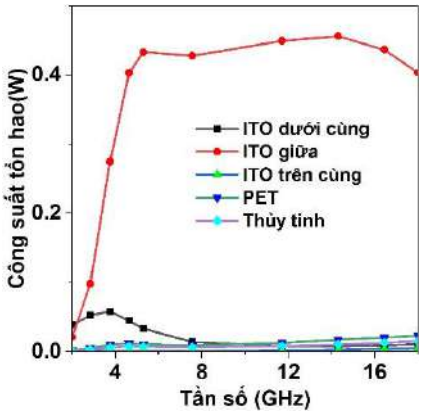
KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Hình 2 trình bày phổ hấp thụ của cấu trúc sau khi tối ưu bằng thuật toán BO, đạt hấp thụ cao ở dải rộng với hai đỉnh cộng hưởng tại tần số 5,3 GHz và 14,6 GHz. Hình đính kèm mô tả diễn tiến của hàm mục tiêu trong quá trình tối ưu BO. Sau pha thăm dò ban đầu, giá trị hàm mục tiêu tăng theo từng vòng lặp - phản ánh cơ chế khai thác của BO - rồi

chậm dần và bão hòa ở khoảng 11,8, xác nhận sự hội tụ của thuật toán. Bộ tham số tối ưu thu được tương ứng là: $R = 80$ Ohm/sq, r = 1,8 mm, w = 0,2 mm, t_2 = 2,8 mm, t_3 = 2,4 mm, w_2 = 0,05 mm. Với bộ tham số cấu trúc này, hệ số phát xạ nhiệt đạt 0,28, độ rộng băng thông tương đối FWB là 121,4 % và chỉ số FoM là 9,4, vượt trội hơn so với cấu trúc trong tài liệu [16] (FWB = 97 %, FoM = 8,5).



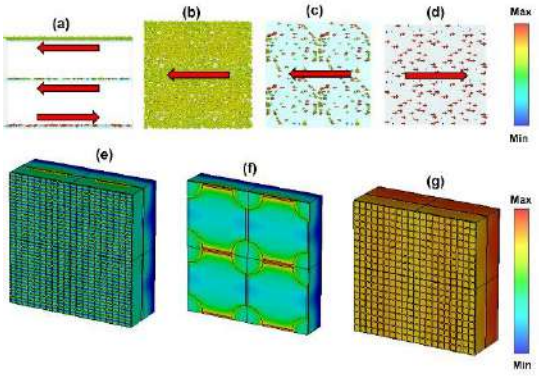
Hình 2: Phổ hấp thụ của vật liệu biến hóa ngụy trang đa phổ. Hình đính kèm biểu diễn hàm mục tiêu theo số vòng lặp trong quá trình tối ưu



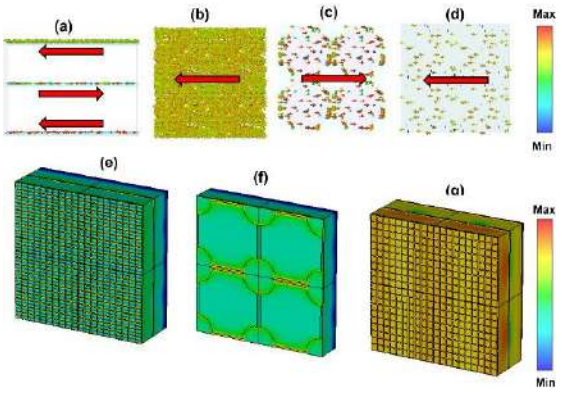
Hình 3: So sánh sự tiêu tán năng lượng trong từng lớp vật liệu của cấu trúc MMs tối ưu

Các kết quả ở Hình 3 cho thấy năng lượng hấp thụ của MMs chủ yếu bị tiêu hao bởi các hai cơ chế chính: tổn hao ohmic trong các màng ITO (IRL, MAL, MRL) và tổn hao điện môi của các vật liệu nền (PET, Glass). Trong đó, cơ chế chi phối là tiêu tán Joule gắn với điện trở tấm của ITO: các lớp ITO mỏng hoạt động như điện trở, chuyển hóa năng lượng sóng tới thành nhiệt. Lớp ITO giữa (MAL) đảm nhận phần lớn mật độ công suất hấp thụ và quyết định, duy trì mức ~0,42-0,46 W trên gần như toàn dải, quyết định đỉnh và độ rộng băng hấp thụ. Đóng góp của ITO dưới (MRL) chỉ đáng kể ở vùng tần số thấp (~3,0-5,0 GHz) rồi giảm nhanh. Trong khi đó, đóng góp tổn hao của lớp ITO trên (IRL) là nhỏ trên toàn dải. Đồng thời, tổn hao điện môi của PET và kính cũng đều rất thấp khoảng 0,02 W. Những quan sát này khẳng định vai trò chính của lớp MAL trong việc duy trì khả năng hấp thụ sóng vi ba hiệu quả của cấu trúc vật liệu biến hóa.

Để làm rõ hơn cơ chế hấp thụ vi ba của MMs, chúng tôi khảo sát phân bố không gian của dòng điện cảm ứng bề mặt, cường độ điện trường và cường độ từ trường cảm ứng tại hai đỉnh hấp thụ, lần lượt ở 5,3 GHz và 14,6 GHz. Tại 5,3 GHz, phân bố dòng điện bề mặt (Hình 4a-d) cho thấy IRL và MAL đồng hướng, trong khi MRL có chiều dòng điện cảm ứng ngược hướng đối với MAL. Do đó, sự tương tác giữa MAL-MRL tạo nên cộng hưởng từ, còn giữa IRL-MAL là cộng hưởng điện. Các suy luận này phù hợp với phân bố điện trường có cực đại trong khe IRL và trên mép trên - dưới của phần tử MAL (Hình 4e-f), cùng phân bố từ trường tăng cường ở vùng giữa MAL-MRL (Hình 4g).



Hình 4: Phân bố dòng điện mặt (a-d), mật độ năng lượng điện trường (e-f), và mật độ năng lượng từ trường (g) của cấu trúc tại tần số 5,3 GHz



Hình 5: Phân bố dòng điện mặt (a-d), mật độ năng lượng điện trường (e-f) và mật độ năng lượng từ trường của cấu trúc tại tần số 14,6 GHz

Tại tần số 14,6 GHz, dòng điện cảm ứng trên bề mặt lớp MAL ngược chiều so với IRL và MRL (Hình 5a-d), là đặc trưng của cộng hưởng từ được kích thích. Đặc biệt, cộng hưởng từ giữa IRL và MAL có cường độ lớn hơn giữa MAL và MRL phù hợp với phân bố từ trường ở Hình 6d. Phân bố năng lượng điện trường cảm ứng cho thấy sự tập trung mạnh trong vùng không gian các khe giữa các cấu trúc ITO của lớp IRL, đồng thời tập trung rõ rệt dọc theo các mép trái và phải của các cấu trúc ITO trong lớp MAL.

KẾT LUẬN

Trong báo cáo này chúng tôi đã trình bày một thiết kế tối ưu cho cấu trúc vật liệu biến hoá có khả năng ngụy trang đa phổ thuật toán Bayesian Optimization. Cấu trúc đạt độ hấp thụ trên 90% trong dải tần số 4,3-18 GHz, đồng thời chỉ phát xạ hồng ngoại thấp (0,28) và duy trì độ truyền qua ở vùng khả kiến. Việc áp dụng thuật toán BO giúp rút ngắn đáng kể số lượng mô phỏng so với các phương pháp dò quét tham số truyền thống, cho nghiệm hội tụ nhanh và đáng tin cậy. Vật liệu có tiềm năng ứng dụng trong quân sự và dân sự như: ô cửa/tấm chắn cho camera, cảm biến quang trên UAV/UGV, các trạm quan sát, cửa quan sát của các khí tài quân sự. Trong các ứng dụng này, vật liệu MMs hứa hẹn không chỉ giúp giảm phản xạ điện từ và tiết diện phản xạ radar (RCS), mà còn "làm mờ" dấu vết hồng ngoại, qua đó nâng cao khả năng ngụy trang và bảo vệ mà vẫn duy trì chất lượng hình ảnh quan sát trong dải ánh sáng nhìn thấy.

Lời cảm ơn: Công trình này được thực hiện với sự tài trợ của Đề tài thuộc Chương trình phát triển Vật lý giai đoạn 2021-2025, Mã số: ĐTĐLCN.18/23.

Tài liệu tham khảo

1. N. Kumar, A. Dixit. Springer International Publishing, Cham 155-203 (2019).
2. J.V.R. Rao. Defence Research & Development Organisation, Ministry of Defence (1999).
3. J.H. Pikul, S. Li, H. Bai, R.T. Hanlon, I. Cohen, R.F. Shepherd, Science, 358, 210-214 (2017).
4. B. Bai, X. Li, J. Xu, Y. Liu, IEEE Transactions on Plasma Science, 43, 2588-2597 (2015).
5. T. Ting, K. Wu, J. Hsu, M. Chuang, C. Yang, J. Chin. Chem. Soc., 55, 724-731 (2008).
6. K. Hao, X. Wang, L. Zhou, S. Yang, J. Zhang, Y. Wang, Z. Li, Optik, 216, 164794 (2020).
7. Y. Zhao, L. Hao, X. Zhang, S. Tan, H. Li, J. Zheng, G. Ji, Small Sci., 2, 2100077 (2022).
8. M.I. Jahan, M.R.I. Faruque, M.B. Hossain, M.U. Khandaker, F. Elsayed, M. Salman, H. Osman, Materials, 16, 4405 (2023).
9. M.S. Khan, R.A. Shakoor, O. Fayyaz, E.M. Ahmed, Optik, 297, 171575 (2024).
10. T.X. Duong, D.K. Tung, T.S. Pham, H.A. Nguyen, B.S. Tung, N.P. Hai, V.T.H. Hanh, T.Q. Dat, B.X. Khuyen, V.D. Lam, J. Appl. Phys., 137, 064901 (2025).
11. R. Bhati, A.K. Malik, sci. rep., 13, 19685 (2023).
12. B.X. Khuyen, N.V. Ngoc, D.N. Dung, N.P. Hai, N.T. Tung, B.S. Tung, V.D. Lam, H.T. Giang, P.D. Tan, L. Chen, H. Zheng, Y.P. Lee, J. Phys. d: Appl. Phys., 57, 285501 (2024).
13. Motoyama, Y. C., et al., Comput. Phys. Commun., 278, 108405 (2022).
14. C. Zhang, X. Wu, C. Huang, J. Peng, C. Ji, J. Yang, Y. Huang, Y. Guo, X. Luo, Adv. Mater. Technol., 4, 7, 1900063 (2019).
15. J. Zhao, C. Zhang, Q. Cheng, J. Yang, T.J. Cui, Appl. Phys. Lett., 112, 073504 (2018).
16. J. Zhang, H. Zhu, P. Ghosh, Q. Li, Proceedings of the International Conference on Materials Physics and Composites, Chengdu, China, 012043 (2024).

XÂY DỰNG MÔ HÌNH MÁY HỌC NHẰM DỰ ĐOÁN TỐC ĐỘ PHÂN HỦY QUANG XÚC TÁC CÁC CHẤT HỮU CƠ

Hoàng Lương Cường[1,3,*], Vũ Đức Lân[2,3,4], Vũ Hoàng Nam[2,4], Nguyễn Đức Hảo[2,3,4], Nguyễn Phước Trung Hòa[2,4], Võ Hoa Sơn[3], Lê Khắc Tốp[2,3,4], Lê Văn Hiếu[2,3,4]

[1]Khoa Vật lý - Vật lý kỹ thuật, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh
Số 227 Nguyễn Văn Cừ, Chợ Quán, Thành phố Hồ Chí Minh
[2]Khoa học và Công nghệ vật liệu, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh
Số 227 Nguyễn Văn Cừ, Chợ Quán, Thành phố Hồ Chí Minh
[3]Phòng thí nghiệm Vật liệu Đa chức năng, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh
Số 227 Nguyễn Văn Cừ, Chợ Quán, Thành phố Hồ Chí Minh
[4]Đại học Quốc gia Việt Nam, Thành phố Thủ Đức, Thành phố Hồ Chí Minh

*Email: hlcuong@hcmus.edu.vn

Tóm tắt:

Trong nghiên cứu này, một mô hình máy học được xây dựng nhằm dự đoán khả năng phân hủy các hợp chất hữu cơ thông qua quá trình quang xúc tác, với đầu ra là hằng số tốc độ phản ứng k. Dữ liệu được tổng hợp từ các công bố khoa học trước đây liên quan đến quang xúc tác, bao gồm nhiều loại chất xúc tác và hợp chất hữu cơ khác nhau. Để biểu diễn đặc trưng hóa học, chất xúc tác được mã hóa bằng phương pháp Crystal Graph Convolutional Neural Network (CGCNN), các hợp chất hữu cơ được mã hóa bằng phương pháp Molecular Fingerprints (MF). Các đặc trưng đầu vào của mô hình máy học gồm kích thước hạt, khối lượng chất xúc tác, nồng độ chất hữu cơ, giá trị pH, các loại lực tương tác giữa oxit kim loại và chất hữu cơ (hút, đẩy, trung tính) và các loại nguồn sáng (UV, khả kiến, mặt trời). Mạng nơron nhân tạo (ANN) trong mô hình học sâu được sử dụng để huấn luyện. Kết quả cho thấy mô hình máy học được đề nghị có khả năng dự đoán tốt và độ chính xác cao với hệ số xác định R^2 của tập huấn luyện và kiểm tra lần lượt là 0,9618 và 0,8497. Các chỉ số sai số như sai số căn quân phương trung bình (RMSE), sai số bình phương trung bình (MSE) và sai số tuyệt đối trung bình (MAE) đều đạt giá trị thấp lần lượt là 0,0089, 0,00008, 0,0061. Từ mô hình máy học này, có thể phân tích và xác định được ảnh hưởng của các thông số thực nghiệm lên hằng số tốc độ phân hủy quang xúc tác (k). Qua đó, bước đầu cho phép dự đoán được việc lựa chọn các chất xúc tác oxit kim loại và môi trường xúc tác phù hợp để phân hủy các chất hữu cơ tương ứng với tốc độ phân hủy cao nhất.

Từ khóa: Mạng nơron nhân tạo (ANN), mạng nơron tích chập trên đồ thị tinh thể (CGCNN), dấu vân tay phân tử (MF), hằng số tốc độ phân hủy quang xúc tác (*k*), phân hủy chất ô nhiễm hữu cơ.

GIỚI THIỆU

Quang xúc tác là một phương pháp xử lý ô nhiễm hữu cơ hiệu quả, sử dụng khả năng tạo ra gốc hydroxyl dưới ánh sáng để phân hủy chất độc tố như thuốc nhuộm, thuốc kháng sinh và hợp chất VOCs (Volatile Organic Compounds) [1, 2]. TiO_2, ZnO, Fe_2O_3,… là những vật liệu bán dẫn thường được áp dụng vì tính hiệu quả và tính ổn định của chúng trong các phản ứng này [3, 4].

Tuy nhiên, hiệu quả của phản ứng quang xúc tác phụ thuộc mạnh vào nhiều yếu tố, như kích thước hạt, diện tích bề mặt, pH dung dịch, nguồn sáng, cũng như tương tác bề mặt giữa xúc tác và chất ô nhiễm [5, 6]. Thông thường, việc tối ưu hóa hệ thống này được thực hiện bằng thử nghiệm thủ công, tốn thời gian và tài nguyên, đặc biệt khi cần khảo sát nhiều chất ô nhiễm khác nhau.

Gần đây, nhiều nghiên cứu đã ứng dụng máy học để mô hình hóa quá trình quang xúc tác, giúp giảm đáng kể chi phí thực nghiệm. Chẳng hạn, một nghiên cứu năm 2024 đã phát triển mô hình ML dự đoán hằng số phản ứng quang xúc tác của TiO_2 đối với các chất ô nhiễm trong không khí, kết hợp ANN, XGBoost và CatBoost, cùng đại diện hóa dữ liệu bằng Molecular Fingerprints và GAN để tăng kích thước bộ dữ liệu, đạt R^2 test lên đến 0,927 và sử dụng SHAP để phân tích ảnh hưởng các yếu tố như pH, nhiệt độ, độ ẩm và nồng độ ban đầu [7].

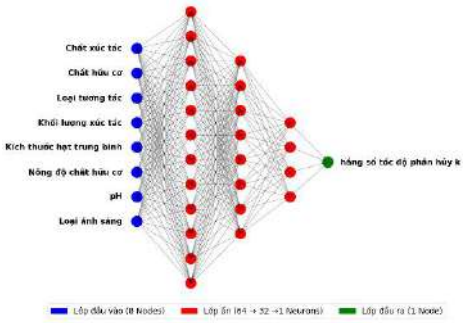
Một công trình năm 2025 đã thiết kế các mô hình Graph Neural Network, kết hợp biểu diễn cấu trúc phân tử chất ô nhiễm và thông số giả lập như pH, nhiệt độ, để dự đoán hằng số tốc độ phân hủy chất hữu cơ trong nước, đạt R^2 ~ 0,90, RMSE ~ 0,17 [8].

Mặc dù việc ứng dụng ML vào quang xúc tác đang phát triển mạnh, các nghiên cứu đa số tập trung

vào một loại xúc tác cụ thể (ví dụ TiO_2) hoặc một nhóm chất ô nhiễm hạn chế, dữ liệu có thể chưa được đại diện hóa đầy đủ cho cấu trúc tinh thể của xúc tác, thiếu tính tổng quát và khả năng giải thích mức độ tác động của từng yếu tố đầu vào đến hiệu quả phản ứng.

THỰC NGHIỆM

Trong nghiên cứu này, một mô hình học sâu đã được xây dựng từ tập dữ liệu được tổng hợp từ nhiều công trình khoa học đã được công bố với 196 bộ dữ liệu thực nghiệm, bao gồm 5 oxit kim loại (TiO_2, ZnO, α-Fe_2O_3, Ta_2O_5, SnO_2) và 41 hợp chất hữu cơ, thuộc các nhóm thuốc nhuộm, dược phẩm và thuốc trừ sâu. Các đặc trưng đầu vào và đầu ra của mô hình bao gồm: Các loại chất xúc tác, chất hữu cơ, kích thước hạt oxit kim loại, khối lượng xúc tác, nồng độ chất hữu cơ, giá trị pH, loại nguồn sáng tử ngoại (uv), khả kiến (visible), mặt trời (solar), kiểu tương tác giữa oxit kim loại và chất hữu cơ hút (Fa), đẩy (Fr), trung tính (Fn), đầu ra là hằng số tốc độ phân hủy quang xúc tác k (Hình 1).



Hình 1: Cấu trúc mô hình ANN

Các chất xúc tác được mã hóa bằng Crystal Graph Convolutional Neural Network (CGCNN), khai thác cấu trúc tinh thể và đặc tính vật liệu. Các chất hữu cơ được biểu diễn dưới dạng Molecular Fingerprints (MF) nhằm mô tả nhóm chức và tính chất hóa học và các đặc trưng về nguồn sáng và tương tác được mã hóa bằng one-hot encoding. Thuật toán tối ưu hóa siêu tham số Tree-structured Parzen Estimator (TPE) để tạo ra hàng ngàn bộ số liệu có độ tin cậy cao và dự đoán hằng số tốc độ phân hủy quang xúc tác k từ mô hình, sử dụng SHAP để giải thích mô hình, xác định được mức đóng góp của từng đặc trưng đến hiệu suất.

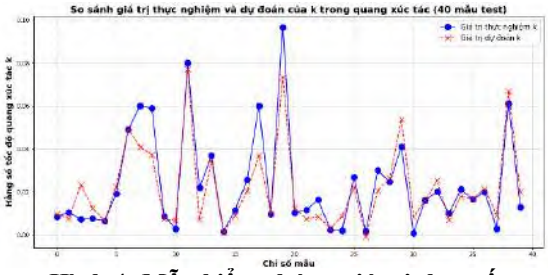
Mô hình mạng nơron nhân tạo (Artificial Neural Network - ANN) được sử dụng để huấn luyện tập dữ liệu và dự đoán hằng số tốc độ k. Mô hình bao gồm 3 lớp với lớp đầu vào có 8 nơron, lớp ẩn có 97 nơron, và lớp đầu ra có 1 nơron, sử dụng hàm kích hoạt ReLU, huấn luyện với thuật toán optimizer Adam, với tốc độ học tập learning rate 0,001, các chỉ số đánh giá mô hình là R^2, MSE, MAE, RMSE.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Hình 2: Đường huấn luyện và đường xác thực

Hình 3: Đồ thị hồi quy mẫu huấn luyện.

Hình 2, đồ thị thể hiện hàm mất mát trên cả tập huấn luyện và xác thực đều giảm rõ rệt trong giai đoạn đầu và dần ổn định về sau. Đáng chú ý, trong khoảng epoch 600-700**,** giá trị loss của hai tập tiệm cận nhau và có độ chênh lệch nhỏ nhất, cho thấy mô hình đạt được trạng thái học ổn định và không còn hiện tượng quá khớp rõ rệt. Các giá trị dự đoán nằm sát đường chéo (y = x) (Hình 3), cho thấy mô hình có độ chính xác cao trong việc dự đoán kết quả trên tập huấn luyện. Hệ số xác định R^2 = 0,9618 chứng minh mô hình giải thích được hơn 96 % phương sai của dữ liệu thực nghiệm, tức là có độ khớp rất tốt với dữ liệu.



Hình 4: Mẫu kiểm chứng giá trị thực tế và dự đoán

Hình 5: Đồ thị hồi quy mẫu kiểm chứng

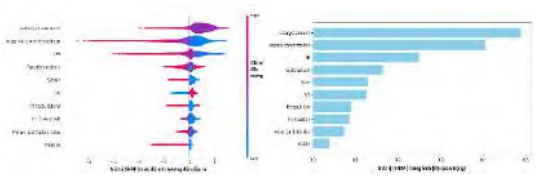
Đường biểu diễn Hình 4 cho thấy phần lớn các giá trị dự đoán gần khớp với giá trị thực nghiệm, mặc dù vẫn có một số mẫu sai lệch cao. Tuy nhiên, xu hướng biến đổi giữa hai tập dữ liệu vẫn tương đồng, cho thấy mô hình dự đoán khá tốt hiệu suất xúc tác quang trên tập kiểm tra. Các điểm dữ liệu phân bố xung quanh đường hồi quy lý tưởng cho thấy mối tương quan tương đối mạnh giữa giá trị dự đoán và thực tế. Với hệ số xác định R^2 = 0,8497 (Hình 5), mô hình giải thích được khoảng 85 % độ biến thiên của dữ liệu, chứng minh khả năng dự đoán tốt trên tập test, mặc dù thấp hơn một chút so với tập huấn luyện.

Mô hình ANN được xây dựng cho kết quả dự đoán tốt với R^2 train và test cao cùng các chỉ số đánh giá MSE, RMSE, MAE nhỏ (Bảng 1)

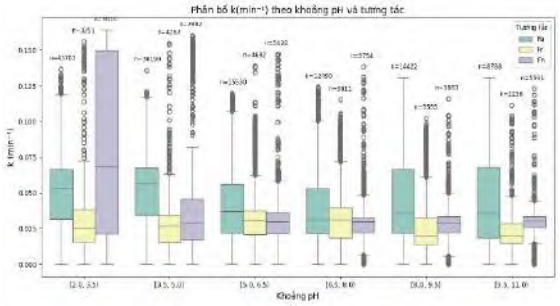
Bảng 1: Các chỉ số đánh giá

R^2 train	R^2 test	MSE	RMSE	MAE
0,9618	0,8497	0,00008	0,0089	0,0061

Hai biểu đồ SHAP Hình 6 cho thấy ba đặc trưng có ảnh hưởng lớn nhất đến đầu ra của mô hình là: lượng chất xúc tác, nồng độ chất hữu cơ và pH. Trong đó, lượng chất xúc tác thể hiện mức độ quan trọng cao nhất, cho thấy vai trò quyết định trong hiệu suất dự đoán. Ngược lại, các đặc trưng như ánh sáng khả kiến và kích thước hạt có mức ảnh hưởng thấp. Biểu đồ phân bố cũng cho thấy giá trị cao và thấp của từng đặc trưng có thể tác động khác nhau đến mô hình, phản ánh mối quan hệ phi tuyến giữa đặc trưng và đầu ra. Điều này giúp hiểu rõ hơn cơ chế ảnh hưởng của các yếu tố đầu vào đến hiệu quả mô hình học máy.

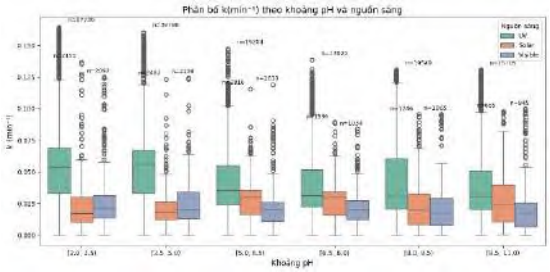


Hình 6: Đồ thị SHAP value các đặc trưng



Hình 7: Đồ thị phân bố k theo khoảng pH và các lực tương tác

Biểu đồ Hình 7 cho thấy tốc độ phản ứng k (min^{-1}) thay đổi theo khoảng pH và loại tương tác (Fa, Fr, Fn), trong đó Fa thường có k cao nhất và k giảm dần khi pH tăng. Cụ thể, Fa có k cao khi pH nằm trong khoảng 2-5 và 8-11, Fr cao hơn ở khoảng pH 6,5-8, còn Fn nổi bật ở pH thấp (2-3,5).



Hình 8: Đồ thị phân bố k theo khoảng pH và nguồn sáng

Biểu đồ Hình 8 thể hiện sự phân bố tốc độ phản ứng Solar, Visible). Nhìn chung, nguồn UV cho giá trị k cao nhất ở tất cả các khoảng pH, đặc biệt nổi bật ở khoảng pH 2-5 và 8-9,5. Trong khi đó, ánh sáng mặt trời (Solar) và ánh sáng khả kiến (Visible) cho k thấp hơn, khá tương đương nhau ở hầu hết các khoảng pH. Điều này cho thấy nguồn UV hiệu quả hơn rõ rệt trong việc thúc đẩy phản ứng, đặc biệt trong điều kiện pH thấp và cao. Điều này cũng thể hiện rõ ở Bảng 2 dự đoán chất xúc tác phù hợp để xử lý hiệu quả chất hữu cơ đạt hiệu suất cao nhất, tương ứng với các môi trường có loại tương tác và pH khác nhau.

Bảng 2: Bảng dự đoán lựa chọn cặp oxit kim loại và chất hữu cơ cho k cao

Chất xúc tác	**Chất hữu cơ**	**Loại tương tác**	**pH**	**Nguồn sáng**	**k(min^{-1})**
TiO_2	Reactive Black 5	Fn	2,4	UV	0,1644
TiO_2	Imazapyr	Fa	9,2	UV	0,1309
TiO_2	Ibuprofen	Fr	6,2	UV	0,1039

KẾT LUẬN

Nghiên cứu đã xây dựng thành công một mô hình máy học sử dụng đặc trưng tinh thể, đặc trưng hóa học và thông tin thực nghiệm để dự đoán hằng số tốc độ phân hủy quang xúc tác. Mô hình cho kết quả dự đoán chính xác cao và có tiềm năng áp dụng như một công cụ trực tiếp hỗ trợ lựa chọn xúc tác, môi trường phản ứng có pH tối ưu cho phép xử lý các hợp chất hữu cơ. Trong tương lai, nghiên cứu có thể mở rộng dữ liệu cho nhiều loại chất hữu cơ hơn, đa dạng điều kiện quang xúc tác và tổ hợp mô hình đa nhiệm để tăng khả năng dự đoán hằng số tốc độ phân hủy và lựa chọn chất xúc tác phù hợp.

Tài liệu tham khảo

1. A. Fujishima, K. Honda, Nature, 238, 37-38 (1972).
2. X. Chen, S. S. Mao, Chem. Rev., 107, 7, 2891-2959 (2007).
3. Y. Zhang, et al., J. Hazard. Mater., 276, 1-18 (2014).
4. G. Liu, et al., Environ. Sci. Technol., 51, 5, 2735-2743 (2017).
5. S. Ahmed, et al., Environ. Nanotechnol. Monit. Manag., 9, 91-101 (2018).
6. H. Dong, et al., Chemosphere, 241, 125005 (2020).
7. K. Tran, et al., ACS Appl. Mater. Interfaces, 13, 4, 4935-4945 (2021).
8. T. Xie, J. C. Grossman, Phys. Rev. Lett., 120, 14, 145301 (2018).
9. Z. Yan, et al., npj Comput. Mater., 9, 34 (2023).

THIẾT KẾ CẤU TRÚC VẬT LIỆU BIẾN HÓA CÓ Ô CƠ SỞ ĐƯỢC ĐIỀU KHIỂN TẦN SỐ CỘNG HƯỞNG BẰNG ÁNH SÁNG KHẢ KIẾN

Phạm Thanh Sơn[1,*], Lê Thị Hồng Hiệp[2], Bùi Xuân Khuyến[3], Nguyễn Hải Anh[3], Bùi Hữu Nguyên[4], Bùi Sơn Tùng[5], Vũ Đình Lãm[5]

[1]Trường Điện - Điện tử, Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội, Số 298 Cầu Diễn, Tây Tựu, Hà Nội
[2]Khoa Cơ sở ngành Phòng cháy chữa cháy, Trường Đại học Phòng cháy chữa cháy, Số 243 Khuất Duy Tiến, Đại Mỗ, Hà Nội
[3]Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, Số 18 Hoàng Quốc Việt, Nghĩa Đô, Hà Nội
[4]Trường Đại học Mỏ - Địa chất, Số 18 Phố Viên, Đông Ngạc, Hà Nội
[5]Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, Số 18 Hoàng Quốc Việt, Nghĩa Đô, Hà Nội

*Email: sonpt@haui.edu.vn

Tóm tắt:

Trong nghiên cứu này, chúng tôi đề xuất một cấu trúc vật liệu biến hóa từ tính có khả năng điều khiển vùng tần số hoạt động bằng ánh sáng của laser diode ở bước sóng 650 nm. Một mạch điện tích hợp với photodiode được gắn vào mặt sau của ô cơ sở vật liệu biến hóa, từ đó mạch điện này có thể thay đổi điện dung theo cường độ của ánh sáng chiếu tới. Sự thay đổi điện dung này có thể được sử dụng để điều khiển tần số hoạt động của ô cơ sở vật liệu biến hóa. Ở chế độ không chiếu sáng, ô cơ sở vật liệu biến hóa có tần số cộng hưởng tại 13,56 MHz. Khi có ánh sáng chiếu tới, tần số cộng hưởng này dịch chuyển về tần số 13 MHz. Cấu trúc vật liệu biến hóa với tần số cộng hưởng được điều khiển bằng ánh sáng này có thể được ứng dụng trong việc xây dựng các hệ thống truyền năng lượng không dây trường gần. Hệ thống truyền năng lượng không dây này có thể hoạt động ở hai vùng tần số 13 MHz và 13,56 MHz và cũng có thể chuyển mạch hoạt động bằng ánh sáng.

Từ khóa: Truyền năng lượng không dây, vật liệu biến hóa, chuyển mạch bằng ánh sáng, điều khiển tần số, laser diode.

GIỚI THIỆU

Vật liệu biến hóa ngày nay đã là một hướng nghiên cứu rộng lớn với nhiều tiềm năng ứng dụng trong các lĩnh vực như quân sự quốc phòng, y sinh, viễn thông, cảm biến và nhiều ngành công nghiệp khác. Vật liệu biến hóa có thể được chế tạo để hoạt động trong các dải tần số khác nhau từ kHz tới vùng ánh sáng nhìn thấy. Nó cũng có thể hoạt động với nhiều loại sóng khác nhau từ sóng điện từ, sóng âm, sóng nước và trong nhiều môi trường khác nhau [1, 2].

Một trong những hướng nghiên cứu về vật liệu biến hóa đang thu hút được nhiều sự chú ý là ứng dụng vật liệu biến hóa trong hệ thống truyền năng lượng không dây (Wireless Power Transfer - WPT) trường gần. Hệ thống truyền năng lượng không dây này hoạt động ở vùng tần số MHz. Do đó các cấu trúc vật liệu biến hóa này cũng cần được thiết kế trong vùng tần số này. Trong vùng tần số MHz này thì vùng tần số 13,56 MHz thuộc dải tần cho công nghiệp, khoa học và y tế (Industrial, Scientific, and Medical - ISM) được sử dụng nhiều nhất cho các hệ thống WPT [3-6].

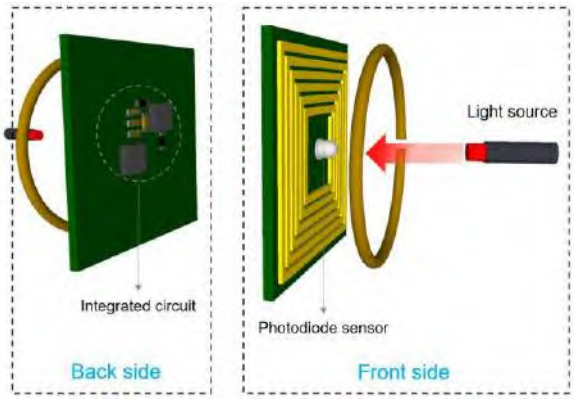
Các hệ thống WPT thường được thiết kế để hoạt động trong một chế độ cố định với tần số hoạt động đã được tính toán cụ thể với các linh kiện của hệ thống. Tuy nhiên điều này làm giới hạn khả năng ứng dụng của các hệ thống WPT. Do đó, một số nghiên cứu đã được triển khai để tạo ra các hệ thống WPT có dải tần số hoạt động linh hoạt, đáp ứng nhiều ứng dụng thực tiễn khác nhau. Tương ứng với các hệ thống WPT có thể thay đổi vùng tần số hoạt động thì chúng ta cũng cần thiết kế các cấu trúc vật liệu biến hóa có khả năng hoạt động ở vùng tần số tương tự để có thể tích hợp vào hệ thống [7-10].

Trong nghiên cứu này chúng tôi trình bày một cấu trúc vật liệu biến hóa có khả năng điều khiển tần số hoạt động bằng ánh sáng khả kiến. Ô cơ sở vật liệu biến hóa được thiết kế trên bảng mạch in (Printed Circuit Board - PCB) có tần số cộng hưởng riêng là 50 MHz. Tần số cộng hưởng của ô cơ sở được dịch về 13,56 MHz với sự có mặt của một tổ hợp tụ điện ở mặt sau của nó. Các tụ điện này là một phần của mạch điện tích hợp bao gồm tụ điện, cuộn cảm, điện trở, diode biến dung, nguồn điện một chiều, photodiode và laser diode để có thể dịch tần số cộng

hưởng của ô cơ sở từ 13,56 MHz về 13 MHz khi có ánh sáng từ laser diode chiếu tới photodiode.

THIẾT KẾ Ô CƠ SỞ VẬT LIỆU BIẾN HÓA

Hình 1 trình bày hình ảnh của ô cơ sở vật liệu biến hóa được tích hợp mạch chuyển đổi tần số và một nguồn sáng. Ánh sáng sử dụng ở đây được lấy từ một laser diode với bước sóng 650 nm. Ánh sáng này sẽ được chiếu thẳng vào photodiode ở mặt trước của ô cơ sở, điều này sẽ kích thích mạch chuyển đổi tần số ở phía sau của ô cơ sở hoạt động. Với thiết kế ô cơ sở này, tần số hoạt động của vật liệu biến hóa có thể điều khiển từ xa bằng ánh sáng, không nhất thiết phải có kết nối cơ học giữa ô cơ sở và bộ phận điều khiển. Thiết kế này rất hữu ích trong những tình huống đặc biệt, hoặc trong các vị trí nhạy với ánh sáng.



Hình 1: Ô cơ sở của vật liệu biến hóa với mạch tích hợp và laser để điều khiển tần số

Hình 2 trình bày mạch tích hợp ở mặt sau của ô cơ sở vật liệu biến hóa. Mạch tích hợp này bao gồm các thành phần như sau : cấu trúc xoắn ốc bằng đồng trên PCB của vật liệu biến hóa được mô hình hóa bằng các thành phần điện cảm, điện dung và điện trở (L_s, C_s, R_s), tụ điện C_0 để dịch tần số cộng hưởng của ô cơ sở từ 50 MHz về 13,56 MHz, diode biến dung C_v để điều khiển tần số của ô cơ sở từ 13,56 MHz về 13 MHz khi có ánh sáng chiếu tới photodiode D_1, các tụ điện C_1, C_2 để ngăn dòng một chiều chạy từ nguồn V_{MOD} tới phần cấu trúc xoắn ốc của ô cơ sở, cuộn cảm L_1, L_2 để ngăn dòng xoay chiều từ phần cấu trúc xoắn ốc khi ô cơ sở hoạt động tác động lên phần mạch điện tích hợp, điện trở R_1 để chia điện áp tác dụng lên diode biến dung C_v trong các trường hợp photodiode D_1 được chiếu sáng và không được chiếu sáng.

Mạch tích hợp có thể làm thay đổi điện dung của diode biến dung C_v trong các trường hợp photodiode được chiếu sáng và không được chiếu sáng, từ đó làm thay đổi tần số hoạt động của ô cơ sở vật liệu biến hóa. Khi photodiode không được chiếu sáng, do L_1 và L_2 hoạt động như dây dẫn và C_1, C_2 không cho dòng một chiều chạy qua nên điện áp rơi trên diode biến dung C_v bằng giá trị của V_{MOD} = 5 V. Với điện áp này giá trị điện dung của diode biến dung C_v sẽ là 10 pF, tương ứng với tần số cộng hưởng của ô cơ sở vật liệu biến hóa là 13,56 MHz. Trong trường hợp ánh sáng chiếu tới photodiode làm cho nó dẫn điện với điện trở là 200 Ω. Để tạo được điện áp rơi trên C_v là 1,67 V, R_1 được lựa chọn với giá trị là 400 Ω. Với giá trị điện áp này diode biến dung sẽ cho giá trị điện dung là 18 pF. Với giá trị điện dung này, ô cơ sở của vật liệu biến hóa sẽ có tần số cộng hưởng tương ứng là 13 MHz.

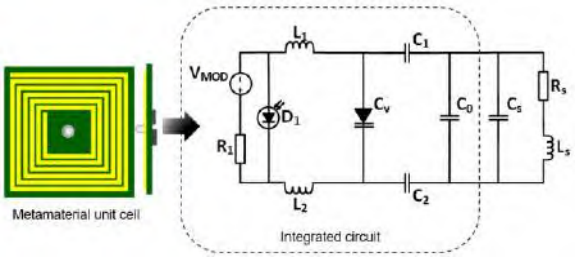
Để làm rõ hơn sự phụ thuộc của tần số cộng hưởng vào giá trị điện dụng của diode biến dung, chúng ta có công thức tính tần số cộng hưởng của ô cơ sở như sau:

$$f = \frac{1}{2\pi\sqrt{L_s C_{total}}} \quad (1)$$

Trong đó, C_{total} là tổng điện dung của mạch tích hợp được tính toán như sau:

$$C_{\text{total}} = C_S + C_0 + \left(\frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} + \frac{1}{C_V}\right)^{-1} \quad (2)$$

Từ Công thức 2 chúng ta có thể thấy khi giá trị của C_v thay đổi sẽ ảnh hưởng đến giá trị C_{total} và từ đó làm thay đổi tần số cộng hưởng của ô cơ sở. Khi C_v tăng lên sẽ làm cho C_{total} tăng lên và làm giảm tần số cộng hưởng của ô cơ sở.

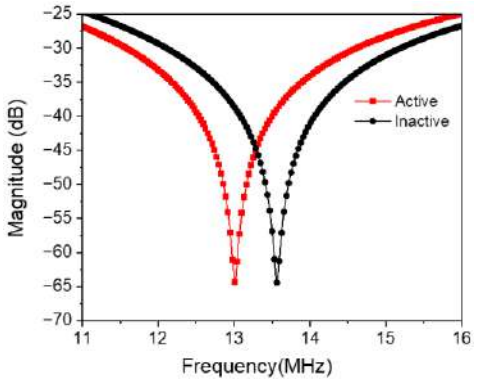


Hình 2: Mạch tích hợp điều khiển tần số của ô cơ sở vật liệu biến hóa

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

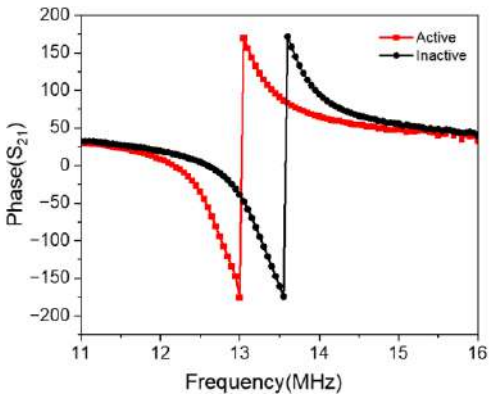
Hình 3 trình bày kết quả mô phỏng mạch của ô cơ sở vật liệu biến hóa được gắn với mạch tích hợp điều khiển tần số. Trong điều kiện bình thường không có ánh sáng chiếu tới, ô cơ sở của vật liệu biến hóa cộng hưởng ở tần số 13,56 MHz (đường màu đen). Khi photodiode được chiếu sáng, điện áp trên diode biến dung giảm xuống còn 1,67 V, làm

cho giá trị điện dung của diode biến dung tăng lên 18 pF. Kết quả là tần số cộng hưởng của ô cơ sở giảm về 13 MHz (đường màu đỏ).

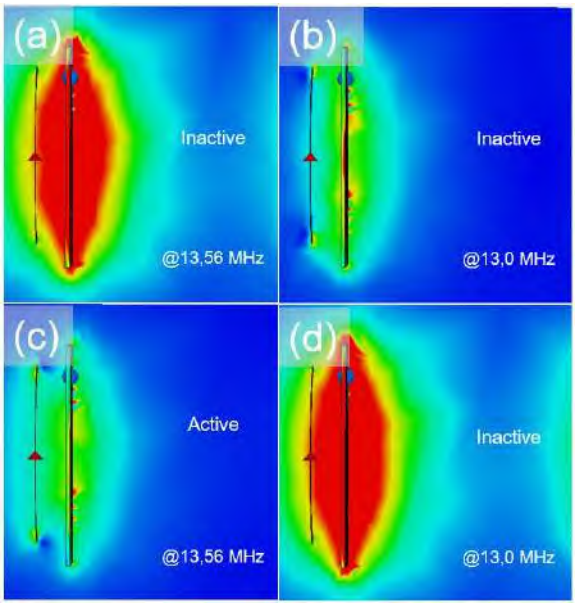


Hình 3: Tần số cộng hưởng của ô cơ sở vật liệu biến hóa với điều kiện chiếu sáng và không chiếu sáng

Tiếp theo, chúng ta quan sát đáp ứng pha của ô cơ sở vật liệu biến hóa trong hai trường hợp được chiếu sáng và không được chiếu sáng. Chúng ta nhận thấy rằng đáp ứng pha của ô cơ sở vật liệu biến hóa có sự thay đổi 360^o tại tần số cộng hưởng. Trong trường hợp không được chiếu sáng sự chuyển pha này xảy ra tại tần số 13,56 MHz. Ngược lại khi được chiếu sáng sự chuyển pha này xảy ra tại tần số 13 MHz. Các kết quả mô phỏng trong Hình 3 và Hình 4 cho thấy ô cơ sở của vật liệu biến hóa khi được tích hợp mạch điều khiển tần số có gắn diode biến dung và photodiode nhận quang có khả năng chuyển mạch giữa hai tần số hoạt động là 13,56 MHz khi không được chiếu sáng và 13 MHz khi được chiếu sáng. Việc chuyển mạch này diễn ra hoàn toàn tự động khi có kích thích của ánh sáng chiếu tới. Cả hai tần số này đều rất thích hợp cho các hệ thống WPT trường gần. Do hệ thống WPT hoạt động trong vùng trường gần của từ trường nên ánh sáng đỏ dùng để điều khiển mạch tích hợp sẽ không gây ra bất cứ can nhiễu nào cho hệ thống.



Hình 4: Đáp ứng pha của ô cơ sở vật liệu biến hóa với điều kiện chiếu sáng và không chiếu sáng

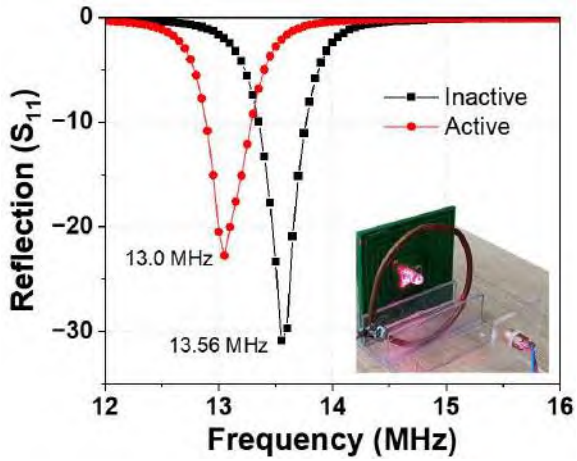


Hình 5: Phân bố từ trường xung quanh ô cơ sở vật liệu biến hóa với các cấu hình khác nhau (a) không có chiếu sáng tại tần số 13,56 MHz, (b) không có chiếu sáng tại tần số 13 MHz, (c) chiếu sáng tại tần số 13,56 MHz, (d) chiếu sáng tại tần số 13 MHz

Để phân tích kỹ hơn hoạt động của ô cơ sở vật liệu biến hóa khi chuyển đổi giữa các tần số, các mô phỏng sử dụng phần mềm CST đã được tiến hành để quan sát phân bố từ trường xung quanh ô cơ sở ở các tần số hoạt động khác nhau. Hình 5(a) trình bày phân bố trường xung quanh ô cơ sở vật liệu biến hóa tại tần số 13,56 MHz trong điều kiện không được chiếu sáng. Như đã trình bày trong các phần trước, khi không được chiếu sáng thì ô cơ sở vật liệu biến hóa cộng hưởng tại tần số 13,56 MHz do đó trong trường hợp này chúng ta quan sát thấy từ trường rất mạnh xung quanh ô cơ sở của vật liệu biến hóa. Hình 5(b) biểu diễn phân bố từ trường với cấu hình giống như Hình 5(a) nhưng ở tần số 13 MHz. Đây không phải tần số cộng hưởng của ô cơ sở khi không được chiếu sáng, do đó từ trường xung quanh ô cơ sở yếu hơn rất nhiều so với tại tần số 13,56 MHz. Hình 5(c, d) biểu diễn phân bố từ trường xung quanh ô cơ sở vật liệu biến hóa ở hai tần số 13,56 MHz và 13 MHz giống như Hình 5(a, b) nhưng trong trường hợp có ánh sáng từ laser diode chiếu vào photodiode để làm giảm tần số hoạt động của ô cơ sở về 13 MHz. Các kết quả thu được cũng cho thấy từ trường mạnh tại tần số 13 MHz trong khi đó bị suy giảm đi nhiều tại tần số 13,56 MHz. Kết quả mô phỏng này phù hợp với các tính toán lý thuyết đã trình bày ở phần trên.

Sau khi tính toán lý thuyết và mô phỏng chúng tôi tiến hành chế tạo ô cơ sở vật liệu biến hóa hoạt động tại hai tần số 13 MHz và 13,56 MHz. Hình 6 trình

bày ô cơ sở vật liệu biến hóa và đáp ứng tần số của nó khi được chiếu sáng và không được chiếu sáng. Các kết quả đo đạc cho thấy ô cơ sở vật liệu biến hóa có đáp ứng tốt với ánh sáng laser chiếu tới và có thể hoạt động ở hai dải tần số 13 MHz và 13,56 MHz.



Hình 6: Đo đạc tần số hoạt động của ô cơ sở vật liệu biến hóa

KẾT LUẬN

Báo cáo này trình bày một thiết kế ô cơ sở vật liệu biến hóa có khả năng thay đổi tần số cộng hưởng khi có ánh sáng chiếu tới. Một mạch điện có khả năng điều khiển điện dung bằng ánh sáng được tích hợp vào ô cơ sở vật liệu biến hóa. Từ đó tần số cộng hưởng của ô cơ sở có thể được thay đổi dựa trên ánh sáng chiếu tới. Ánh sáng từ laser diode có bước sóng 650 nm được sử dụng trong nghiên cứu này có thể kích thích photodiode chuyển từ chế độ cách điện sang dẫn điện từ đó thay đổi tần số cộng hưởng của ô cơ sở từ 13,56 MHz về 13 MHz. Việc điều khiển tần số hoạt động của ô cơ sở bằng cách sử dụng ánh sáng laser mang lại khả năng điều khiển ở khoảng cách xa, giúp cấu trúc vật liệu biến hóa này có nhiều tiềm năng ứng dụng trong nhiều tình huống, đặc biệt trong truyền năng lượng không dây trường gần.

Tài liệu tham khảo

1. X. Fu, H. Liang, J. Li, Front. Optoelectron, 14, 2, 170-186 (2021).
2. S. Tian, X. Zhang, X. Wang, J. Han, L. Li, Nanophotonics, 11, 9, 1697-1723 (2022).
3. D. Wang, J. Zhang, S. Cui, Z. Bie, F. Chen, C. Zhu, Renew. Sustain. Energy Rev., 189, 113910 (2024).
4. W. Li, Q. Yu, J. H. Qiu, J. Qi, Nat. Comm., 15, 2807 (2024).
5. N.N. Linh, L.T.H. Hiep, N.K. Viet, H.N. Bui, H.A. Nguyen, B.S. Tung, B.X. Khuyen, T.S. Pham, V.D. Lam, Phys. Scr., 100, 065550 (2025).
6. S. Chu, M.S. Luloff, J. Yan, P. Petrov, C.J. Stevens, E. Shamonina, Sci. Rep., 11, 7679 (2021).
7. B.H. Nguyen, P.T. Son, L.T.H. Hiep, N.H. Anh, D.K. Tung, B.X. Khuyen, B.S. Tung, V.D. Lam, H. Zheng, L. Chen, Y. Lee, Crystals, 14, 999 (2024).
8. L.T.H. Hiep, H.N. Bui, B.S. Tung, V.D. Lam, B.X. Khuyen, T.S. Pham, Appl. Phys. A, 130, 521 (2024).
9. R. Lin, H.J. Kim, S. Achavananthadith, S.A. Kurt, S.C.C. Tan, H. Yao, B.C.K. Tee, J.K.W. Lee, J.S. Ho, Nat. Comm., 11, 444 (2020).
10. T.S. Pham, B.X. Khuyen, B.S. Tung, T.T. Hoang, V.D. Pham, Q.M. Ngo, V.D. Lam, J. Electron. Mater., 50, 02, 443-449 (2021).

STRUCTURE, STABILITY, AND ELECTRONIC PROPERTIES OF Au_nY (n = 1-12) CLUSTERS: A THEORETICAL INVESTIGATION

Nguyen Van Dang[1], Nguyen Thi Mai[2], Hoang Thu Huyen[5], Vi Tien Thanh[1], Trinh Ngoc Hien[3,4], Le Thi Tuyet Ngan[4], Nguyen Thanh Tung[2], Ngo Thi Lan[1,*]

[1]TNU-University of Sciences, Tan Thinh ward, Thai Nguyen city, Vietnam
[2]Institute of Materials Science, Vietnam Academy of Science and Technology, Ha Noi, Vietnam
[3]Graduate University of Science and Technology, Vietnam Academy of Science and Technology, Ha Noi, Vietnam
[4]TNU-University of Information and Communication Technology, Vietnam
[5]Hanoi National University of Education, Ha Noi, Vietnam

*Email: lannt@tnus.edu.vn

Abstract:

In this work, we systematically investigated the geometries, electronic structures, stability, and electronic properties of Y-doped Au_n clusters (n = 1-12) using density functional theory calculations. The Y dopant atom significantly alters the frame of Au_{n+1} clusters, in which Y atoms prefer to substitute at the positions with high coordination numbers. The lowest energy structure of Au_nY is planar at n = 2-8, while the transition from a 2D to a 3D structure occurs at n = 9. A comprehensive analysis of binding energy and the dissociation energy gaps indicates that the Au_3Y, Au_6Y, and $Au_{11}Y$ clusters enhanced stability relative to their counterparts. Doping the Y atom can greatly improve the stability and change the sequence of chemical activity for Au_n. The magnetic properties of Au_nY clusters follow the odd-even behavior. Magnetism is completely quenched at odd sizes, whereas at even sizes, it exhibits a value equal to 1 μ_B.

Keyword: Gold clusters, transition metal clusters, density functional theory.

INTRODUCTION

Gold nanoclusters have recently attracted significant attention from scientists due to their unique physical and chemical properties. Gold in bulk form is known to be chemically inert, however at the nanocluster size it exhibits significant catalytic activity, presenting potential applications in various fields such as the catalytic roles in CO oxidation, NO reduction, and hydrogen adsorption and storage [1, 2], luminescence [3, 4], magnetic properties [5, 6]. Many researches have demonstrated that the bimetallic gold nanoclusters with 3*d* transition metal atom exhibit unique properties with significant variation that are strongly dependent on the size and composition of clusters [5, 6]. For instance, the structural evolution of gold clusters containing 12 atoms is clearly affected by the composition of the doped transition metal the atoms, ranging from 3*d* to 5*d* groups [7]. The variation of spin magnetic moment in transition metal gold clusters was observed in relation to the amount of hybridization between the impurity (3*d* transition metal) and the host (gold clusters) density of states [8-12]. The adsorption and activation of CO_2 on the $Au_{19}Pt$ clusters have been investigated by K. Mondal et al. using density functional theory calculations [13]. The capacities of interaction with hydrogen on gold clusters doped with 3*d* transition metal have been systematically investigated, revealing that the stable Au_9Ti^{2+} cluster with the adsorption and dissociation of H_2 to form hydrides at room temperature [14].

Although the growth geometrical structure and electronic properties of bimetallic gold clusters doped with 3*d* transition metal clusters are gradually being explored, there remains limited information regarding the characteristics of gold clusters doped with 4*d* transition metal atoms. The diameter and energy level in 4*d* transition metal atoms exhibit greater similarities with gold than those of 3*d* group atoms. Therefore, doping gold clusters with 4*d* group atoms is anticipated to introduce a range of novel and interesting properties. Motivated by the research on the effect dopant atoms on characteristic of gold clusters, this paper systematically investigate the structural evolution, relative stability, electronic and electronic properties of size-dependent yttrium-doped gold clusters Au_nY (n = 1-12) clusters using DFT method.

COMPUTATIONAL METHOD

In this work, the density functional theory (DFT) calculations implemented in Gausian 09 package

program [15, 16] have been employed to determine the global minimum structure and electronic configurations of Au_nY (n = 1-12). We used the TPSSTPSS functional with the basis sets cc-pvTZ-pp. The feasibility of the TPSSTPSS functional was confirmed by our previous publication [17]. The optimization calculations followed by frequency calculations have been done for searching minimum structures of the clusters. The total magnetic moments (TMM) and local magnetic moments (LMM) were determined by calculating the difference between the numbers of spin-up and spin down electron occupying the molecular/atomic orbitals of the cluster/atom.

RESULTS AND DISCUSSION

The growth of geometrical structures and spin multiplicities

To examine the influence of the Y atom dopant on the structural evolution of Au_nY (n = 1-12) clusters, a comprehensive analysis was conducted on the numerous initial potential structures and spin states to determine the stable geometric structure of each Au_nY clusters. Figure 1 illustrates the growth of the lowest-lying geometrical structure and spin multiplicities of Au_nY. The bond lengths and coordination numbers for each stable structure are also presented in Table 1. The structural evolution of Au_nY clusters exhibits a distinct pattern. For small size (n = 2-3), the preferred geometric configuration is planar. However, at n = 4, a transition from a 2D shape to a quasi-planar arrangement is observed. As the cluster size increases to n = 8, the geometric structure of Au_nY clusters continues to favor the 2D planar shape. The transition size from 2D to 3D structures occurs at n equal to 9, where a layer-type structure is found. A similar finding has been reported for Au_nCr [9]; in contrast, the transformation of Au_n occurs at n = 13 [18].

It is noteworthy that the lowest-lying isomer structure of Au_nY clusters is formed by the addition of an Au atom to $Au_{n-1}Y$ clusters. At n = 6, a 2D symmetrical hexagonal planar structure is obtained. Notably, within our framework, the Y atoms tend to occupy highly coordination positions, forming maximum number of Au-Y bonds and it is gradually surrounded by Au atoms. The preference for Y positioning in Au_nY can be attributed to the notable difference in binding energy between Au-Y (3.17 eV) and Au_2 (2.28 eV) dimers. The corresponding experimental values 3.21± 0.12 eV for Au-Y and 2.29 ± 0.30 eV for Au_2 for comparison [19].

Table 1. The bond lengths (BL/Å) and coordination numbers (N_Y) of Au_nY (n = 1-12)

n	1	2	3	4	5	6
BL/N_Y	2.61/1	2.64/2	2.65/3	2.73/4	2.81/5	2.80/6
n	7	8	9	10	11	12
BL/N_Y	2.86/6	2.82/6	2.99/9	2.96/10	2.97/10	2.95/12

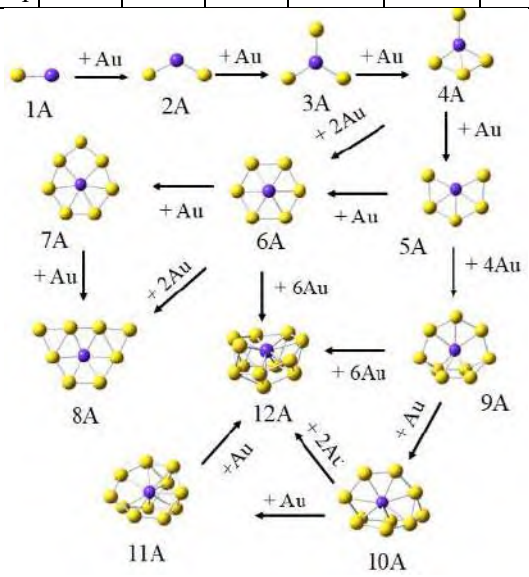


Figure 1. The structural evolution of Au_nY (n = 1-12) clusters. The yellow and purple spheres represent Au and Y atoms, respectively

Stabilities

To understand how the Y dopant effects the stability of Au_nY (n = 1-12) clusters, we first analyze the average binding energy per atom (BE, eV) of both Au_{n+1} and Au_nY clusters. The BEs values are determined by the equations:

$$BE(Au_nY) = \frac{1}{n+1}[E(Y) + nE(Au) - E(Au_nY)] \quad (1)$$

$$BE(Au_{n+1}) = \frac{1}{n+1}[(n+1)E(Au) - E(Au_{n+1})] \quad (2)$$

In which, the E is total electronic energies of clusters or atom. The results are illustrated Figure 2a. The BEs values of Au_{n+1} and Au_nY clusters are represented as a function of cluster size for comparative analysis. The BE values of Au_nY clusters (1.62-2.54 eV) are significantly higher compared to those of the pure Au_{n+1} clusters (1.12-2.05eV), suggesting the dopant Y atom can enhance the stability of clusters. Notably, the BE value at n = 3 is relatively high at 2.54 eV compared to their counterparts. This finding is in line with previous

works on noble metal clusters that are doped with 3*d* transition metal atoms [9, 12]. In other words, the substitution of one Y atom with an Au atom is predicted to result in a significant change in the geometry of the Au_{n+1} clusters.

To further comment on the stable patterns observed above, the thermodynamic stability of the clusters is evaluated by dissociation energy (DE, eV). The dissociation energies for evaporating a Y and an Au atoms are respectively calculated as:

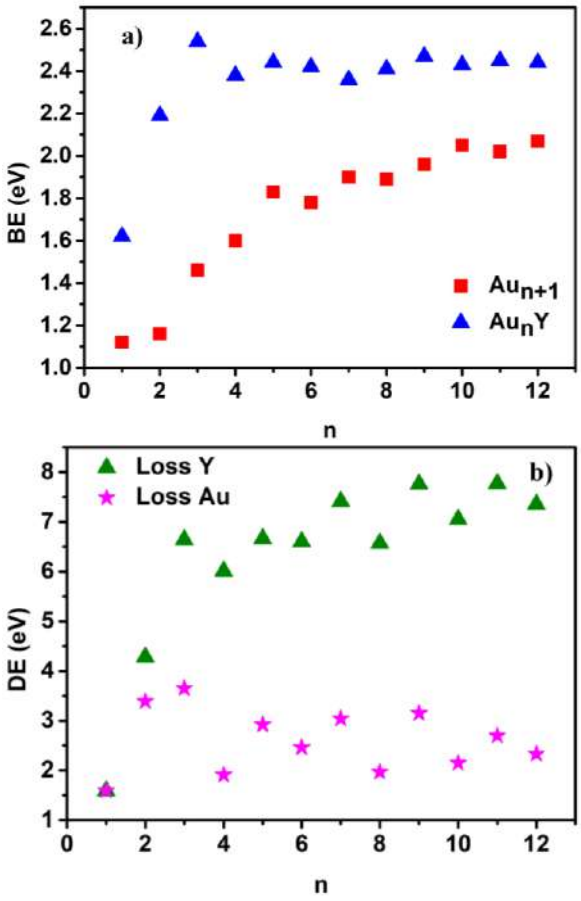


Figure 2. (a) Binding energy (BE) of Au_{n+1} and Au_nY (n = 1-12) clusters. (b) Dissociation energy of the lowest-lying structure Au_nY (n = 1-12)

$$DE\ (Y) = E(Au_n) + E(Y) - E(Au_nY) \quad (3)$$

$$DE(Au) = E(Au_{n-1}Y) + E(Au) - E(Au_nY) \quad (4)$$

In which, E represents the total energies of mother and fragments clusters, respectively. The results are shown in Figure 2b. The dissociation behavior of Au_nY clusters is evidently size-dependent. The energy required to dissociate a Y atom ranges from 1.59 eV to 7.77 eV, which is notably higher than the energy necessary to separate an Au atom (1.59-3.65 eV). This mean that, for all clusters size studied, the loss an Au is a preferred energy channel compared to those of Y. It is noteworthy that the dissociation energies in both channels are elevated at sizes n = 3, 5, 6, 7, 9, and 11. Specifically, Au_3Y cluster demonstrates superior stability relative to other sizes, requiring at least 6.64 eV to evaporate a Y atom or 3.65 eV to fragment an Au atom. Interestingly, the formation of the Au_3Y cluster from the Au_4Y cluster is relatively straightforward, it can dissociate to form a stable Au_3Y cluster and one Au atom with an excitation energy of 1.91 eV. This finding, in conjunction with the analysis of the average binding energy values mentioned above, indicates that clusters with n = 3, 6, and 11 are predicted to be highly stable, requiring further investigation into their physical properties.

Electronic properties

Yttrium (Y) and gold (Au) atoms possess outermost atomic shells $4d^15s^2$ and $5d^{10}6s^1$, respectively. For odd values of n, the most stable Au_nY clusters characterized by a singlet spin multiplicity, indicate that all three valence electrons of Y atom, along with all *s* valence electrons of Au have contributed to forming the free electron cloud of the clusters. The strong *s*-*d* hybridization results in a quenched magnetic moment. A very similar behavior has also been reported in Au_nSc clusters (n is odd) [20]. In contrast, the most stable Au_nY clusters (n = 2, 4, 6, 8, 10, 12) exhibit a doublet spin multiplicity, suggesting the total magnetic moment of 1 μ_B. The total magnetic moments of the Au_nY clusters (n is even) and local magnetic moment on the Au and Y atoms are shown in Table 2.

Table 2. Total magnetic moment (TMM) and local magnetic moment (LMM) of 6*s* state for Au, 4*d*, 5*s*, and 5*p* states for the Y in Au_nY (n = 2, 4, 6, 8, 10, 12) clusters

n	TTM	LMM-Y	LMM			
			Au-6*s*	Y-4*d*	Y-5*s*	Y-5*p*
2	1	0.89	0.09	0.30	0.51	0.08
4	1	0.25	0.53	0.18	0.04	0.02
6	1	0.20	0.47	0.20	0.00	0.00
8	1	0.13	0.51	0.10	0.00	0.00
10	1	0.18	0.51	0.17	0.00	0.00
12	1	0.26	0.40	0.25	0.00	0.00

The local magnetic moment on Y atom fluctuate from 0.13 to 0.89 μ_B, reaching the highest peak for Au_2Y cluster. The magnetic moment of Au_nY clusters is considered to be a partial hybridization between 4*d*-Y and 6*s*-Au valence electrons. Except for the Au_2Y clusters, the orbital magnetic moments of Au_nY clusters (n = 4, 6, 8, 10, 12) is manily contributed by the Y atom are smaller than those of

Au atom. This suggests that the magnetic moments of these clusters are primarily contributed by the noble metal Au atoms. A few magnetic moments are found on the 4*d*, 5*s*, and 5*p* of Y atom. An opposite picture is observed in Au_2Y, the magnetic moment is mainly contributed by the local valence electron on the Y atom, however, the contribution from 5*s* orbital is the largest of 0.51 μ_B.

In the following, we further verify the origin of the cluster magnetic behavior by the spin density distribution on the Au_nY clusters (n is even). The results are presented in Figure 3. The total spin of Au_2Y clusters is mainly located at the dopant atom position, while other counterparts (n = 4, 6, 8, 10, and 12), the magnetic spin moment are locally distributed on the Au atom. It is supported by our above-mentioned argument the total magnetic moment is Au_nY clusters essentially results from the 6*s*-Au.

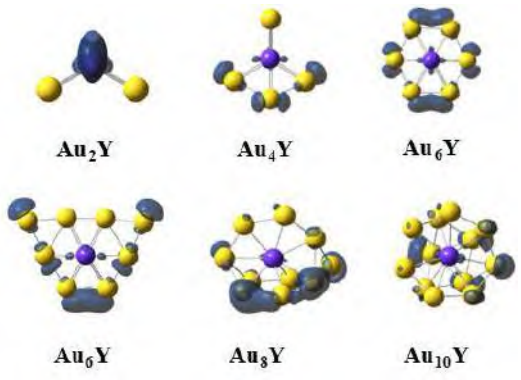


Figure 3. The total spin distribution of Au_nY (n = 2, 4, 6, 8, 10, 12) clusters. The navy basis stands for α spin while the blue one present β spin

CONCLUSION

The structural evolution, relative stability, and electronic and magnetic properties of Au_nY (n = 1-12) clusters have been examined using density functional theory method. The lowest-lying structures of Au_nY clusters are formed by adding an Au atom on the $Au_{n-1}Y$ clusters, with the Y atom favoring the position with the highest coordination. A transition from a 2D to a 3D structure is observed at n = 9. Stability analysis indicates that Au_3Y, Au_6Y, and $Au_{11}Y$ clusters are more stable than other counterparts. The magnetic moment analysis reveals that for odd n, the magnetic moment is completely quenched, while for even n, it is 1 μ_B.

Acknowledgment: This research was financially supported by the National Foundation of Science and Technology Development (NAFOSTED) under the grant number 103.01-2021.109.

References

1. M. Haruta, Catalysis Today, 36, 1, 153-166, (1997).
2. N.T.M. Hue et al., Combustion and Flame, 190, 317-326, (2018).
3. T. Iqbal et al., Opt. Quant. Elect., 54, 1-18, (2022).
4. J. Kong et al., Aggregate, 3, 6, e207, (2022).
5. M. Agrachev et al., ACS omega, 2, 6, 2607-2617, (2017).
6. N. Mehla et al., Nanoscale, 16, 8, 13445-13456, (2024).
7. Q. Du et al., The Journal of Physical Chemistry C, 124, 13, 7449-7457, (2020).
8. K. Hirsch et al., Phys. Rev. Lett., 114, 8, 087202, (2015).
9. N.T. Mai et al., ACS omega, 6, 31, 20341-20350, (2021).
10. N.M. Tam et al., J. Phys. Chem. C, 22, 28, 16256-16264, (2018).
11. N.M. Tam et al., Sci. Rep., 7, 1, 16086, (2017).
12. N.T. Lan et al., Chem. Phys. Lett., 93, 139451, (2022).
13. K. Mondal et al., Comp. Theo. Chem., 1212, 113701, (2022).
14. N.T. Lan et al., Chem. Phys. Lett., 831, 140838, (2023).
15. M. Frisch, Inc., Wallingford, CT, 71, (2009).
16. P. Hohenberg and W. Kohn, Physical review, 136, 3B, B864, (1964).
17. N. Van Dang et al., RSC Advances, 15, 30, 24668, (2025).
18. L. Xiao et al., J. chem. phys., 124, 11, (2006).
19. Y.-R. Luo, Comprehensive handbook of chemical bond energies. CRC press, (2007).
20. G.-x. Ge et al., Chin. J. Chem. Phys., 23, 4, 416, 2010.

DESIGN AND SIMULATION OF A ROBUST COUPLED-BEAM SYSTEM FOR Z-AXIS DISPLACEMENT

Dang Van Hieu[1,*], Nguyen Thanh Huong[2], Chu Manh Hoang[3]

[1]FPT University, Hoa Lac High Tech Park, Ha Noi, Viet Nam
[2]Faculty of Information Technology, National Economics University, Ha Noi, Viet Nam
[3]International Training Institute for Materials Science, Hanoi University of Science and Technology, No. 1 Dai Co Viet, Bach Mai, Ha Noi, Viet Nam

*Email: hieudv2@fe.edu.vn

Abstract

Micro-suspension structures with out-of-plane motion require both high flexibility and stability to ensure precise operation. This study presents the design and simulation of a coupled-beam suspension system, comprising two sets of beam structures. Each system includes four suspension beams positioned at the corners of a central square plate and corners of a coupled frame. We examine the relationship between the natural resonance frequency of the system and the coupling frame's width and beam length. The frequency separation between neighboring vibrational modes is used to evaluate structural stability, while the control range is used to describe the flexibility of the system. In order to maintain appropriate aspect ratios for fabrication and greatly improve displacement performance, structural characteristics are carefully chosen. Both analytical techniques and finite element simulations are used to verify the behavior of the system. A difference of less than 7 % is seen when these methods are compared. Additionally, the frequency difference between adjacent modes consistently exceeds 60 % and can be effectively tuned by adjusting the beam length and frame width.

Keywords: Coupled-beam suspension system, mode coupling, finite element method, straight beam spring.

INTRODUCTION

Micro-scale suspension structures with out-of-plane motion have attracted more attention in the field of microelectromechanical systems (MEMS) because of their wide range of applications in sensors, resonators, and precise actuation devices. Finding the ideal balance between structural stability, which reduces unintentional perturbations and mode coupling, and flexibility, which permits enough displacement, is one of the main challenges in the construction of such systems. The design and simulation of a coupled-beam suspension system, which consists of two symmetric sets of beam structures grouped around an outer coupling frame and a central plate, is the main emphasis of this study.

Through the adjustment of crucial geometrical factors like beam length and coupling frame width both of which have a substantial impact on mechanical stability and control range the suggested design methodology allows for precise control over the system's inherent frequencies. According to methods used in previous works [1-4], the "control range" measures the suspension system's operational flexibility and tunability, while the distance between neighboring resonant frequencies is used as a metric to evaluate structural stability.

Together, analytical modeling and finite element simulations (FEM) are used to verify the mechanical behavior of the suggested construction. High model reliability is indicated by the comparison, which shows a difference of less than 7 % between the two approaches. Additionally, the system continuously displays a frequency separation between neighboring modes of greater than 60 %, which may be efficiently adjusted through geometric modification-providing a flexible solution for application-specific design. In line with continuous developments in high-precision micro-scale actuation and sensing technologies, these results provide a workable framework for improving the performance of out-of-plane MEMS suspension systems [4-9].

DESIGN OF Z-AXIS SUSPENDING SYSTEM MODEL

As shown in Figure 1, the two straight beam suspension systems that make up the suggested Z-axis micro-suspension structure are placed at the corners of the suspension frame and a central square plate. In this work, we examine how the lengths of the suspension beams affect the natural

frequencies and the frequency disparities between neighboring vibration modes. This enables us to control and reduce inter-mode interference by assessing the structure's mode coupling behavior. To confirm their accuracy, these assessments are contrasted with theoretical computations and simulation outcomes. To determine the best design, the findings of this investigation are also contrasted with those of other constructions that have already been published.

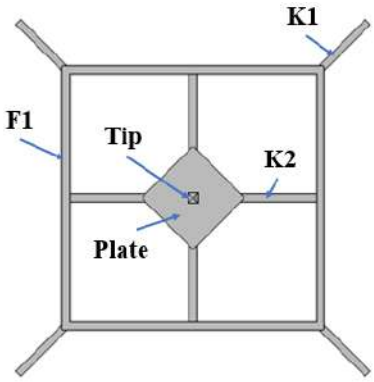


Fig 1: Micro-suspension structure consisting of two coupled beam suspension systems arranged at the corners

As shown in Figure 1, we created a micro-suspension structure made up of two coupled-beam systems to carry out analytical research and examinations. Four suspension beams with the same thickness (h = 10 μm) and width (w = 10 μm) are part of the structure. While the length of the other set of beam L was fixed at 200 μm, the length of one set was changed between 20 and 200 μm. A value of Δl = 5 μm was chosen as the increment step. The central square plate measures l × w = 100 μm×100 μmL, has a projecting tip that is 14 μm wide and 11 μm tall, and has a middle height of h = 10 μm.

The corresponding stiffness values in the direction of *z* (K_z) and in x and y's lateral directions *x*, *y* ($K_{x,y}$) are calculated using equation (1) for the system of four suspension beams, as described in references [5, 7, 10-12].

$$K_z = 4\frac{3EI_{yy}}{l^3}; K_{x,y} = 4\frac{3EI_{zz}}{l^3}. \quad (1)$$

where *E* is the Young's modulus, representing the elastic properties of the beam material *E* = 170×10^9 Pa, I_{yy} and I_{zz} are the area moments of inertia of the beam cross-section along the y and *z* axes, respectively, defined as:

$$I_{yy} = \frac{wh^3}{12}; I_{zz} = \frac{hw^3}{12}. \quad (2)$$

where *w* is the width of the beam, *h* is the thickness of the beam.

Equivalent Mass Calculation Using Rayleigh Method. The equivalent mass of the beam, denoted as m_b, is calculated using the Rayleigh method as follows [5, 7, 10-12]:

$$m_b = \int_L \rho A(x) f(x)^2 dx \quad (3)$$

where ρ is the material density, *A(x)* is the cross-sectional area of the beam along its length, *f(x)* is the mode shape (bending distribution function) of the beam.

Solving Equation (3), the equivalent mass is obtained as:

$$m_b = \frac{13}{35} m_0 \quad (4)$$

where m_0 is the mass of the beam. The natural frequency of the entire suspension structure (including the central plate and beams) is calculated using the following expression:

$$f_{eq} = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{K_z}{M}} \quad (5)$$

where K_z is the total vertical stiffness provided by the four suspension beams, *M* is the total mass of the structure, determined using:

$$M = 4m_b + m_{plate} \quad (6)$$

Here, m_{plate} is the mass of the central square plate, and $4m_b$ represents the total equivalent mass of the suspension beams.

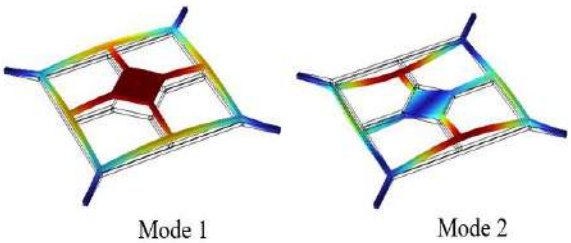


Fig 2: Simulation outcomes for the structure's first and second natural vibration modes

A quantitative indicator based on the difference in resonance frequencies between the two principal vibration modes is used to assess the degree of disturbance brought on by the interference between

vibration modes. In particular, the relative difference in resonant frequency between the z-axis vibration mode (the first mode), represented by f_1, is measured to evaluate this disturbance, as well as the second vibration mode, represented by f_2. The frequency deviation index, typically written as Δf, is calculated using the following formula:

$$\Delta f = \frac{(f_2 - f_1)}{f_1} \times 100\% \qquad (7)$$

Figure 2 provides a detailed illustration of the suspension system's first and second vibration modes when it is set up with two connected beam structures. We can learn more about how structural variations in each system affect the vibrational properties and degree of mode interference by looking at various vibration modes.

RESULTS AND DISCUSSION

The research results and the level of mode interference between adjacent modes in the microstructure, using two systems of beams arranged in a coupled configuration at specific angles, depending on the beam length, are presented in Figure 3.

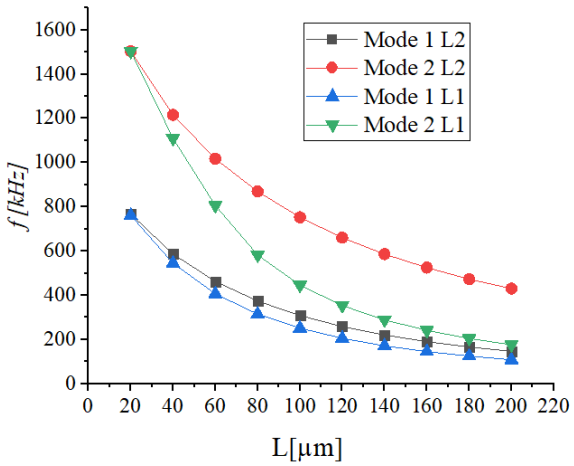


Fig 3: The dependence of the first and second natural frequency modes on the beam length in the two suspending systems

The results show that the vibration frequency of the structure spans a wide operating range from 147 kHz to 767 kHz as the length of the suspension beam varies from 20 µm to 200 µm. This indicates a highly flexible structure with great potential for broad applications.

The findings in Figure 4 demonstrate that the value of Δf for the suspending system with two beam systems positioned at angles in a connected configuration rises linearly as the outer beam length *(L2)* increases and falls as the inner beam length *(L1)* increases. This implies that coupling interference can be efficiently reduced, vibration frequency can be decreased, and displacement range can be increased by choosing the right beam length proportions. However, the value of Δf stays over 60 % in both of the studied cases suspending system 1 and suspending system 2 which is a good result for reducing interference between nearby vibration modes inside the structure.

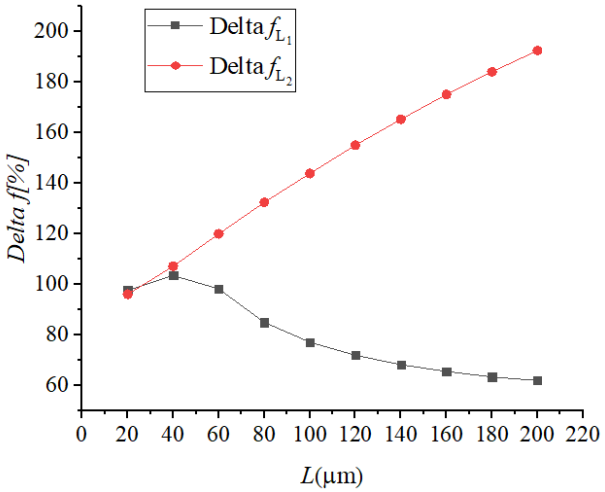


Fig 4: The variation in natural frequency between mode 1 and mode 2 with changes in the lengths of the inner suspension beam (L1) and the outer suspension beam (L2)

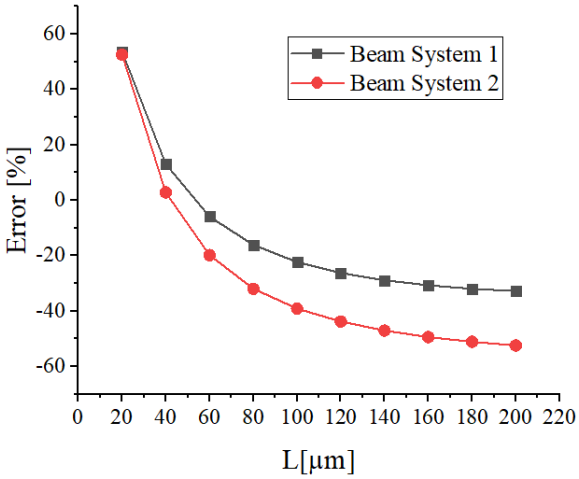


Fig 5: Calculation and simulation results at the beam sizes corresponding to the two structures are 50 µm and 40µm, respectively, with small errors (%) are shown in Table 1

Equation (5) is used in this study to calculate the natural frequency (f_1) of each suspended beam system, and the results of simulations using the finite element method are compared. To maintain

objectivity in the investigation, the two hanging beam systems are examined with one system being fixed and the other fluctuating. Figure 5 displays the comparing results. This figure unequivocally demonstrates that the beam length range of 40 µm to 50 µm yields the smallest difference between the analytical and simulation results. This suggests that modifying the beam length is a crucial design element that has a direct impact on vibration analysis accuracy. The results allow us to suggest suitable design options for the structure's beam component to maximize its vibrational properties. Additionally, the study demonstrates that the structure's natural frequency is greatly influenced by its geometric configuration, underscoring the significance of geometric considerations in the design of microscale mechanical systems.

Table 1 details the analytical and simulation results for the two suspended beam systems' corresponding beam lengths, which are 50 µm and 40 µm, respectively, with comparatively modest errors. These findings validate the accuracy and dependability of the computational approach used in this study by showing a high degree of agreement between the analytical model and the numerical simulation.

Table 1: Compare operating frequency mode 1 (f_1) between calculation and simulation results

Struct	Leight	Simulations	Calculations	Error
Beam 1	50 µm	454.6 kHz	442.7 kHz	2.6 %
Beam 2	40 µm	586.9 kHz	603.5 kHz	3 %

CONCLUSION

In this study, we investigated the influence of the straight beam length on the frequency difference between the first and second vibration modes of a structure suspended by two coupled beam systems. A frequency differential (Δf) consistently exceeding 60 % was observed. Each suspended beam system, designed with identical thickness, width, and boundary conditions, consists of four beams positioned at the corners of a square plate as well as at the corners of the coupling frame. The reliability of the employed simulation method was validated by comparing analytical calculations based on algebraic equations with finite element method simulations, showing a minimal error margin of 2.6–3 %. These findings not only allow for an accurate evaluation of the studied structures but also provide a solid scientific basis for selecting or developing new structural configurations that are more suitable and optimized for specific applications.

REFERENCES

1. I. Minisy, Nanostructured conducting polymer composites (2022).
2. S. Nabavi, M. Ménard, and F. Nabki., Journal of Microelectromechanical Systems, **31**(5): p. 820-829 (2022).
3. Y. Zhu and T.-H. Chang., Journal of Micromechanics and Microengineering, **13**: p. 272-278 (2003).
4. L. Wang et al., Journal of Micro/Nanolithography, MEMS, and MOEMS, **15**(1): p. 013506-013506 (2016).
5. D. Van Hieu et al., Journal of Mechanics, **36**(6): p. 881-888 (2020).
6. M. Lin, S. Lee, and C. Chen., Journal of Mechanics, **35**(5): p. 767-778 (2019).
7. B. Koo, J.E. Correa, and P.M. Ferreira., Precision Engineering, **46**: p. 147-157 (2016).
8. N. V. Duong, et al., Journal of Theoretical and Applied Mechanics, **60** (2022).
9. C. Acar and A.M. Shkel., Journal of microelectromechanical systems, **14**(3): p. 520-528 (2005).
10. K. Takahashi, et al., in 2007 IEEE 20th International Conference on Micro Electro Mechanical Systems (MEMS). 2007. IEEE.
11. Y. Shi et al., Sensors and Actuators A: Physical, 2018. **279**: p. 733-742.
12. N. Lobontiu and E. Garcia., 2004: Springer Science & Business Media.

NGHIÊN CỨU ẢNH HƯỞNG CỦA KÍCH THƯỚC LÊN TÍCH CHẤT TỪ CỦA HẠT NANO SẮT TỪ BẰNG PHƯƠNG PHÁP MÔ PHỎNG SỐ

Nguyễn Khắc Bình[1], Tran Quang Đạt[2], Lê Đình Vị[2], Phạm Văn Thìn[2], Tô Văn Nguyện[2], Nguyễn Thị Ngọc[3], Phùng Anh Tuấn[4], Đỗ Thị Hương Giang[1], và Nguyễn Văn Tuấn[2*]

[1]Trường Đại học Công nghệ, Đại học Quốc Gia Hà Nội, Số 144 Xuân Thủy, Cầu Giấy, Hà Nội
[2]Học viện Kỹ thuật Quân sự, Số 236 Hoàng Quốc Việt, Nghĩa Đô, Hà Nội
[3]Trường Đại học Khoa học và Công nghệ Hà Nội, Số 18 Hoàng Quốc Việt, Nghĩa Đô, Hà Nội
[4]Đại học Bách khoa Hà Nội, Số 01 Đại Cồ Việt, Bạch Mai, Hà Nội

*Email: tuannv@lqdtu.edu.vn

Tóm tắt:

Hợp kim FeCo từ lâu đã được biết đến với những đặc tính từ học vượt trội, bao gồm nhiệt độ Curie cao, dị hướng từ tinh thể thấp và từ độ bão hòa lớn, khiến chúng trở thành ứng viên tiềm năng cho nhiều ứng dụng trong y sinh, điện tử công suất và công nghệ hấp thụ sóng điện từ. Tuy nhiên, đặc trưng từ học của FeCo ở kích thước nano, đặc biệt là cơ chế hình thành và tiến hóa cấu trúc đômen từ, vẫn chưa được hiểu đầy đủ. Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã sử dụng phương pháp mô phỏng vi từ với phần mềm Mumax^3 để khảo sát hành vi từ của các hạt nano FeCo có đường kính từ 8 nm đến 1500 nm. Kết quả cho thấy lực kháng từ H_c và tỷ số từ dư trên từ bão hòa M_r/M_s suy giảm mạnh khi kích thước hạt tăng, phản ánh sự chuyển tiếp cấu trúc đômen từ đơn đômen, đômen xoáy, đa đômen. Các cấu hình từ này hình thành do sự cân bằng giữa năng lượng trao đổi, từ tĩnh và dị hướng tinh thể, trong đó trạng thái đômen xoáy đóng vai trò là trạng thái trung gian ổn định. Nghiên cứu đã làm sáng tỏ mối liên hệ giữa kích thước hạt nano và đặc trưng vi từ học của FeCo, góp phần cung cấp sự hiểu biết toàn diện hơn cho việc thiết kế và ứng dụng vật liệu FeCo trong công nghệ nano từ tính.

Từ khóa: Hạt nano từ tính, mô phỏng vi từ, cấu trúc đômen, vortex.

GIỚI THIỆU

Hợp kim FeCo là hệ hợp kim nhị nguyên liên kim loại được biết đến rộng rãi nhờ có nhiệt độ Curie T_c cao, dị hướng từ tinh thể thấp và từ độ hóa bão hòa lớn cỡ 2,45 T (dạng khối), tùy thuộc vào thành phần hợp kim [1]. Nhờ những đặc tính này, hợp kim FeCo được xem là ứng viên tiềm năng cho nhiều ứng dụng khác nhau, bao gồm điều trị ung thư [2], các thiết bị công suất cao tần số lớn [3], chụp cộng hưởng từ [4], hấp thụ sóng điện từ [5] và các bộ truyền động từ mềm - đàn hồi [6].

FeCo dạng khối có thành phần nguyên tử bằng nhau tồn tại ở pha trật tự B2 và chuyển sang pha bất trật tự A2 khi nhiệt độ đạt 730 °C [1, 7]. Trong pha A2, các nguyên tử Fe và Co phân bố ngẫu nhiên trên mạng tinh thể, trong khi cấu trúc B2, được đặc trưng bởi sự xen kẽ của hai mạng lập phương đơn, với Fe và Co chiếm toàn bộ các vị trí mạng con khác nhau [8].

Các nghiên cứu trên FeCo dạng khối được tổng hợp bằng phương pháp nấu chảy hồ quang và plasma nhiệt đều cho thấy mức độ trật tự tối đa ở khoảng 130 °C và mất trật tự ở trên 730 °C [9]. Đáng chú ý, khi ủ ở nhiệt độ cao (~1000 °C), mẫu FeCo khối có thể giảm độ từ hóa bão hòa tới 35 % do oxy hóa bề mặt [10]. Ở kích thước nano, FeCo được tổng hợp bằng các phương pháp hóa học cho giá trị độ từ hóa bão hòa dao động trong khoảng 100-220 emu/g, phụ thuộc vào điều kiện chế tạo và xử lý [11, 12]. Các hạt nano FeCo lập phương có mômen từ lớn, tổng hợp bằng quy trình polyol, đã cho thấy hiện tượng mất trật tự cấu trúc ngay cả ở nhiệt độ phòng [13, 14]. Tuy nhiên, hình thái học quan sát được chủ yếu vẫn là các hạt lập phương và hình cầu [15].

Các nghiên cứu hiện nay mới chủ yếu dừng lại ở khảo sát thực nghiệm, chưa làm sáng tỏ cơ chế vi mô chi phối các tính chất từ, đặc biệt là sự hình thành và sắp xếp đômen từ ở kích thước nano. Điều này đặt ra nhu cầu cấp thiết phải sử dụng các phương pháp mô phỏng vi từ như một công cụ hiệu quả nhằm phân tích sâu hơn ứng sử từ học và tính chất từ của vật liệu. Trong nghiên cứu này, mô phỏng vi từ được áp dụng để khảo sát ảnh hưởng của kích thước hạt nano FeCo đến cơ chế đảo từ, cấu trúc đômen và các đặc trưng từ tính quan trọng, qua đó góp phần cung cấp một bức tranh toàn diện hơn về tính chất của vật liệu FeCo ở thang nano.

MÔ PHỎNG

Mô phỏng vi từ được thực hiện bằng phần mềm mã nguồn mở Mumax^3 với các hạt nano FeCo thay đổi

từ 8 nm đến 1500 nm, và đặt trong một từ trường ngoài. Trong phần mềm này, tổng năng lượng E_{tot} của hạt nano FeCo bao gồm bốn thành phần: năng lượng trao đổi E_{ex}, năng lượng dị hướng tinh thể từ E_{ani}, năng lượng Zeeman E_{zee}, và năng lượng khử từ E_{demag}. Dưới tác dụng của từ trường ngoài, sự thay đổi và phân bố độ từ hóa trong hạt nano FeCo được xác định bằng cách giải phương trình Landau-Lifshitz-Gilbert:

$$\frac{\partial M(r,t)}{dt} = \gamma_G \left[M(r,t) \times H_{eff} \right] - \frac{\alpha_G}{M_s} M(r,t) \times \left[M(r,t) \times H_{eff} \right]$$

với: $M(r,t)$ là phân bố độ từ hóa theo vị trí và thời gian, H_{eff} là từ trường hiệu dụng, M_s là từ độ bão hòa, γ_G = 1,78×10^7 s^{-1}Oe^{-1} là tỷ số gyromagnetic, α_G là hệ số suy hao.

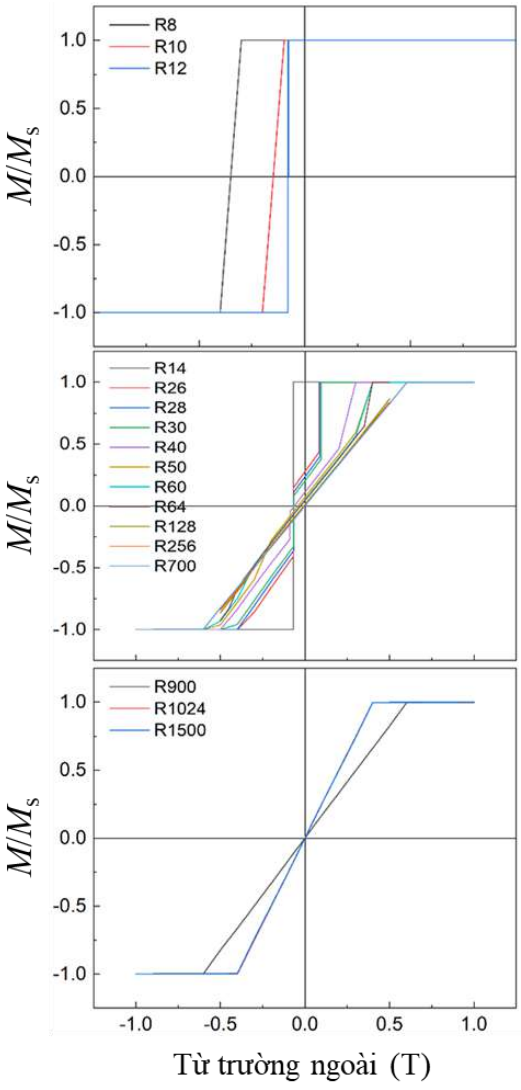
Trong mô phỏng số, vật liệu FeCo lý tưởng (có tỷ lệ thành phần Fe:Co = 65:35) được sử dụng. Các thông số từ học của hạt nano được sử dụng trong mô phỏng vi từ gồm: Từ độ bão hòa M_s = 1,95 MA/m, hằng số độ cứng trao đổi A_{ex} = 12 pJ/m, hằng số dị hướng tinh thể K_1 = 20 kJ/m^{-3}, K_2 = -35 kJ/m^{-3}, hệ số suy hao α_G = 0,5.

Trong mô hình mô phỏng vi từ tính được triển khai, các hạt nano từ tính có hình dạng cầu với đường kính thay đổi từ 8 nm đến 1500 nm đã được lựa chọn nhằm khảo sát sự phụ thuộc của cấu trúc từ và các đặc trưng từ học vào kích thước hạt. Do tính chất đặc trưng của phương pháp chia lưới sai phân hữu hạn, trong đó miền tính toán được rời rạc hóa bằng các ô lưới hình hộp chữ nhật, số lượng phần tử lưới trong mỗi chiều tọa độ (x, y, z) được giữ cố định là 64. Kết quả là tổng số ô lưới trong không gian ba chiều đạt đến 64 × 64 × 64 = 262.144 phần tử. Cách tiếp cận này vừa đảm bảo được độ phân giải cần thiết để mô phỏng các cấu trúc từ phức tạp, vừa tối ưu hóa hiệu năng tính toán và thời gian chạy mô phỏng.

Để duy trì tính đồng nhất và giảm thiểu sai số số học trong việc mô phỏng các cấu hình từ, kích thước ô mô phỏng trong ba phương tọa độ được giữ bằng nhau. Điều này có nghĩa là kích thước thực tế của mỗi ô lưới sẽ phụ thuộc trực tiếp vào đường kính hạt nano đang được khảo sát. Ví dụ, với hạt nano có đường kính 4 nm, kích thước mỗi ô cơ sở là 8 nm ÷ 64 = 0,125 nm; tương tự, với hạt có đường kính 512 nm, kích thước ô cơ sở là 8,00 nm. Sự thay đổi linh hoạt này giúp mô hình hóa chính xác các đặc trưng vi cấu trúc từ của từng hệ vật liệu cụ thể.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

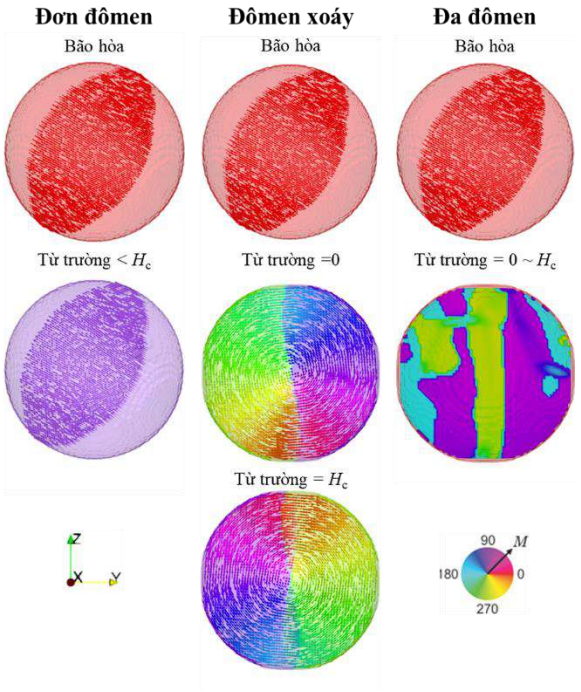
Sau khi hoàn thành quá trình mô phỏng, các đặc trưng từ học được trích xuất từ đường cong khử từ, cho phép đánh giá định lượng lực kháng từ H_c của từng hạt nano. Kết quả thu được cho thấy rõ sự phụ thuộc mạnh mẽ của H_c vào kích thước hạt (Hình 1). Đối với các hạt nano nhỏ, lực kháng từ đạt giá trị cao và giảm dần khi kích thước hạt tăng lên. Cụ thể, khi đường kính hạt là 8 nm, lực kháng từ đạt khoảng 0,35 T, nhưng khi kích thước tăng lên 12 nm, H_c giảm xuống còn khoảng 0,17 T, và tiếp tục giảm về xấp xỉ 0 T khi hạt có kích thước cỡ micromet. Xu hướng giảm này phản ánh sự biến đổi căn bản trong cơ chế từ hóa của vật liệu ở các kích thước khác nhau.



Hình 1: Đường cong khử từ của các hạt nano FeCo có kích thước khác nhau từ 8 nm đến 1500 nm

Từ kết quả mô phỏng cũng có thể thấy được rằng, kích thước của các hạt nano ảnh hưởng rõ rệt lên tỷ số M_r/M_s. Đối với các hạt nano ≤ 14 nm thì tỷ số này xấp xỉ bằng 1, khi tăng kích thước hạt lên và ≤ 30 tỷ số này giảm còn cỡ 0,25, và khi tăng lên

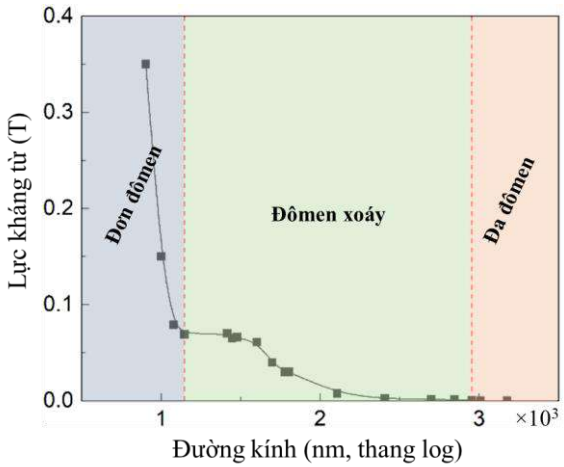
hơn nữa tỷ số này giảm về 0. Điều này cho thấy tính chất từ của hệ hạt nano phụ thuộc mạnh mẽ vào kích thước của hạt nano, phản ánh thông qua giá trị của H_c và tỷ số M_r/M_s.



Hình 2: Các cấu trúc đômen quan sát được khi thay đổi kích thước hạt. Kích thước hạt được thu nhỏ bằng nhau để thuận tiện trong việc phân tích, đánh giá

Phân tích hành vi từ hóa cho thấy tính chất từ của hạt nano FeCo gắn liền với sự tiến hóa của cấu trúc đômen (Hình 2). Ở trạng thái không có từ trường ngoài đặt vào, khi kích thước hạt nhỏ hơn khoảng 14 nm, toàn bộ mômen từ trong hạt nano có hướng đồng nhất, tạo nên cấu trúc đơn đômen (single-domain). Khi kích thước lớn hơn trong khoảng 24-900 nm (~0,9 µm), cấu trúc từ chuyển sang đômen xoáy (vortex domain), tức là các mômen sắp xếp theo dạng vòng hoặc xoắn ốc quanh tâm, giúp giảm năng lượng vi từ mà không cần hình thành vách đômen trung gian Trạng thái này đặc biệt bền vững trong các hạt có hình dạng đối xứng (cầu, đĩa) và kích thước nano-micro, do sự cân bằng giữa ba thành phần năng lượng: trao đổi, từ tĩnh và dị hướng tinh thể. Khi kích thước vượt quá 0,9 µm, cấu trúc vortex trở nên kém ổn định và hình thành cấu trúc đa đômen (multi-domain), với nhiều vùng từ hóa lệch nhau 180° nhằm giảm thiểu năng lượng nội tại.

Cấu trúc đômen xoáy là một trạng thái ổn định về mặt năng lượng, thường hình thành trong các vật liệu từ mềm có kích thước micro hoặc nano và hình dạng đối xứng, như đĩa tròn hoặc hạt cầu. Trạng thái này được hình thành nhằm tối thiểu hóa tổng năng lượng vi từ tính của hệ bốn dạng năng lượng chính. Cụ thể, (i) năng lượng trao đổi, khuynh hướng làm cho các mômen từ song song nhau; (ii) năng lượng dị hướng, năng lượng liên quan đến hướng từ hóa ưu tiên; (iii) năng lượng Zeeman có xu hướng làm các mômen từ sắp xếp theo từ trường ngoài; (iv) năng lượng trường khử từ, xu hướng giảm thiểu từ trường tán xạ ra ngoài vật thể. Cấu hình xoáy có khả năng làm suy giảm đáng kể từ trường tán xạ mà không cần đến sự hình thành các vách đômen truyền thống, do đó rất phù hợp với các hệ vật liệu có kích thước giới hạn.



Hình 3: Sự phụ thuộc của giá trị lực kháng từ và tính chất đômen từ của các hạt nano vào kích thước hạt của chúng

Sự chuyển tiếp giữa ba trạng thái đơn đômen, đômen xoáy và đa đômen chính là biểu hiện điển hình của hiện tượng chuyển pha vi từ phụ thuộc kích thước. Lưu ý rằng, trong các hình này, màu sắc được sử dụng để biểu diễn góc định hướng không gian của mômen từ. Cấu trúc đơn đômen thể hiện sự sắp xếp đồng hướng của toàn bộ mômen, dẫn đến màu sắc đồng nhất. Trong cấu trúc vortex, màu sắc biến đổi liên tục phản ánh sự quay của mômen quanh tâm xoáy. Ngược lại, cấu trúc đa đômen thể hiện sự phân mảng rõ rệt của các vùng từ hóa ngược chiều nhau, thường biểu thị bằng các mảng màu đối lập.

Mối liên hệ giữa cấu trúc đômen và tính chất từ được thể hiện trong Hình 3. Các hạt nhỏ thể hiện hành vi của vật liệu từ cứng, với H_c và tỷ số M_r/M_s cao, phản ánh vai trò chi phối của năng lượng dị hướng (đặc biệt là dị hướng tinh thể đa trục). Khi kích thước tăng, cấu trúc từ dần chuyển sang dạng xoáy, kéo theo sự suy giảm của H_c và tỷ số M_r/M_s.

Ở kích thước lớn hơn nữa, hạt chuyển sang đa đômen, khiến H_c và tỷ số M_r/M_s tiệm cận về 0. Như vậy, sự tiến hóa cấu trúc từ theo kích thước hạt cho thấy một bức tranh rõ nét: từ đơn đômen → đômen xoáy (trung gian) → đa đômen (gần như mất từ tính dư). Quá trình này phản ánh vai trò quyết định của kích thước nano trong việc điều khiển cấu trúc và hành vi từ của vật liệu.

KẾT LUẬN

Thông qua mô phỏng vi từ, nghiên cứu này đã chỉ ra rằng đặc trưng từ học của hạt nano FeCo phụ thuộc chặt chẽ vào kích thước hạt. Các hạt nhỏ hơn ~14 nm tồn tại ở trạng thái đơn đômen, thể hiện hành vi của vật liệu từ cứng với lực kháng từ và M_r/M_s cao. Khi kích thước tăng trong khoảng nano-micro, cấu trúc từ chuyển sang trạng thái đômen xoáy, nơi các mômen từ sắp xếp theo dạng vòng để giảm thiểu năng lượng từ tĩnh, dẫn đến sự suy giảm đáng kể của H_c và M_r/M_s. Ở kích thước lớn hơn, cấu hình từ trở thành đa đômen, làm giá trị từ dư về 0. Quá trình chuyển tiếp đơn đômen, xoáy, đa đômen phản ánh bản chất của hiện tượng chuyển pha vi từ phụ thuộc kích thước. Những kết quả này không chỉ cung cấp cái nhìn định lượng về mối quan hệ giữa kích thước hạt và tính chất từ của hệ FeCo nano, mà còn gợi mở hướng ứng dụng mô phỏng vi từ như một công cụ hữu hiệu trong việc dự đoán và tối ưu hóa vật liệu từ tính cho các lĩnh vực công nghệ như lưu trữ dữ liệu, cảm biến từ, và y sinh học.

Lời cảm ơn: Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển khoa học và công nghệ Quốc gia (NAFOSTED) trong đề tài mã số 103.02-2023.52.

Tài liệu tham khảo

1. J.M.D. Coey, Magnetism and Magnetic Materials (Cambridge University Press, Cambridge, 2010).
2. B. Mehdaoui, J. Carrey, M. Stadler, A. Cornejo, C. Nayral, F. Delpech, B. Chaudret, and M. Respaud, Appl. Phys. Lett. 100, 5, (2012).
3. D. Li, Z. Wang, X. Han, Y. Li, X. Guo, Y. Zuo, and L. Xi, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 375, 33-37 (2015).
4. B.A. Moores, A. Eichler, Y. Tao, H. Takahashi, P. Navaretti, and C.L. Degen, Appl. Phys. Lett. 106, 21, (2015).
5. Y. Zhang, P. Wang, Y. Wang, L. Qiao, T. Wang, and F. Li, J. Mater. Chem. C 3, 41, 10813-10818 (2015).
6. A.S. Ahmed, and R.V. Ramanujan, Macromolecular Chemistry and Physics 216, 15, 1594-1602 (2015).
7. M.S. Lucas, J.A. Muñoz, L. Mauger, C.W. Li, A.O. Sheets, Z. Turgut, J. Horwath, D.L. Abernathy, M.B. Stone, O. Delaire, Y. Xiao, and B. Fultz, Appl. Phys. 108, 2, (2010).
8. R.S. Sundar, and S.C. Deevi, International Materials Reviews 50, 3, 157-192 (2005).
9. T. Eguchi, H. Matsuda, and K. Oki, IEEE Transactions on Magnetics 4, 3, 476-479 (1968).
10. Y. Ustinovshikov, and S. Tresheva, Materials Science and Engineering: A 248, 1, 238-244 (1998).
11. C. Desvaux, C. Amiens, P. Fejes, P. Renaud, M. Respaud, P. Lecante, E. Snoeck, and B. Chaudret, Nature Mater 4, 10, 750-753 (2005).
12. A.G. Kolhatkar, I. Nekrashevich, D. Litvinov, R.C. Willson, and T.R. Lee, Chem. Mater. 25, 7, 1092-1097 (2013).
13. D. Kodama, K. Shinoda, K. Sato, Y. Konno, R.J. Joseyphus, K. Motomiya, H. Takahashi, T. Matsumoto, Y. Sato, K. Tohji, and B. Jeyadevan, Advanced Materials 18,23, 3154-3159 (2006).
14. Z.J. Huba, K.J. Carroll, and E.E. Carpenter, J. Appl. Phys. 109, 7, 07B514 (2011).
15. D.M. Clifford, C.E. Castano, A.J. Lu, and E.E. Carpenter, J. Mater. Chem. C 3, 42, 11029-11035 (2015).

TĂNG CƯỜNG CẤU TRÚC CỦA AMYLOID BETA PEPTIDE: SỰ KẾT HỢP GIỮA MÔ PHỎNG ĐỘNG LỰC HỌC PHÂN TỬ VÀ HỌC MÁY

Phạm Nguyễn Tín Trung[1,2], Bùi Minh Giang[1,2], Nguyễn Yến Linh[1,2], Phạm Phi Dũng[1,2] Nguyễn Thị Phương Trang[1,2], Trần Hoàng Lộc[1,2] và Trần Thị Minh Thư[1,2,*]

[1]Khoa Khoa học và Công nghệ Vật liệu, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh
Số 227 Nguyễn Văn Cừ, Chợ Quán, Thành phố Hồ Chí Minh
[2]Đại học Quốc gia Hồ Chí Minh, Khu phố 33, Linh Xuân, Thành phố Hồ Chí Minh

*Email: ttmthu@hcmus.edu.vn

Tóm tắt:

Mô phỏng động lực học phân tử (MD) là một phương pháp hữu dụng và được sử dụng rộng rãi trong nghiên cứu cấu trúc và chức năng của protein. Tuy nhiên, các mô phỏng MD thông thường thường đòi hỏi thời gian tính toán dài để có thể khảo sát đầy đủ không gian cấu hình. Để khắc phục hạn chế này, nhiều kỹ thuật lấy mẫu tăng cường như phương pháp trao đổi các bản sao hay metadynamics đã được phát triển bởi các nhà khoa học trên thế giới. Trong nghiên cứu này, chúng tôi kết hợp mô phỏng MD với phương pháp học máy nhằm khảo sát không gian cấu hình của protein Aβ42 và Aβ[16-28] (residue 16-28). Cụ thể, chúng tôi sử dụng mô hình autoencoder để ánh xạ các cấu hình thu được từ mô phỏng MD lên một không gian cấu hình có số chiều thấp hơn, được xác định bằng phương pháp phân tích thành phần chính (PCA). Kết quả cho thấy sự kết hợp này có thể được sử dụng như một công cụ dự đoán hiệu quả cho cấu trúc của amyloid beta ở trạng thái năng lượng thấp, đồng thời giúp tăng mẫu trong các mô phỏng MD.

Từ khóa: Peptide Amyloid beta, bệnh Alzheimer, mô phỏng động lực học phân tử, học máy.

GIỚI THIỆU

Bệnh Alzheimer (AD) là một rối loạn thoái hóa thần kinh, gây suy giảm trí nhớ, chức năng nhận thức và thay đổi hành vi. Về mặt mô bệnh học, bệnh Alzheimer (AD) đặc trưng bởi sự lắng đọng ngoại bào của các mảng amyloid và sự xuất hiện nội bào của các đám rối sợi thần kinh giàu protein tau. So với cấu trúc tự nhiên Aβ42, đoạn peptide cắt ngắn gồm các residue 16-28, ký hiệu Aβ [16-28], được coi là "lõi" tham gia khởi phát kết tụ và hình thành cấu trúc β-hairpin. Các biến đổi cấu trúc tại vùng này ảnh hưởng mạnh đến khả năng hình thành phiến β, kết tụ oligomer và fibril, do đó liên quan trực tiếp đến độc tính đối với tế bào thần kinh. Mô phỏng MD theo dõi quỹ đạo nguyên tử của một hệ nhiều hạt dưới lực tương tác giữa các hạt với nhau. Giá trị của một đại lượng nhiệt động được lấy trung bình trên toàn vùng cân bằng của hệ. Chính vì vậy, trong không gian cân bằng, càng nhiều mẫu, giá trị trung bình sẽ càng chính xác. Để lấy mẫu đầy đủ không gian cấu trạng và đạt trạng thái cân bằng, MD thường đòi hỏi thời gian mô phỏng từ hàng trăm ns đến vài μs cùng với lượng tài nguyên tính toán lớn. Điều này khá khó khăn khi tiếp cận với các protein không có cấu trúc trật tự (IDPs), nơi các trạng thái đặc trưng như cấu trúc β hay α-helix khó xuất hiện trong khung thời gian mô phỏng hữu hạn. Để khắc phục hạn chế này, học máy (ML) cùng với mô hình autoencoder được sử dụng để học từ không gian ẩn. Dữ liệu thu được từ mô phỏng MD và thông qua các kỹ thuật phân tích thành phần chính (PCA/dPCA) để dự đoán và tạo ra các cấu trúc mới, mở rộng phạm vi lấy mẫu với chi phí tính toán thấp hơn đáng kể. Nghiên cứu này kết hợp MD và ML để thống kê cấu trúc bậc hai và tương tác cầu muối Asp23-Lys28 đồng thời xây dựng bề mặt năng lượng tự do (FES) từ phân tích PCA/dPCA và tiến hành phân cụm cấu hình. Quá trình hoc máy giúp huấn luyện mô hình autoencoder trên hai không gian đặc trưng (RMSD-PCA và dPCA) nhằm dự đoán các cấu trúc mới của Aβ42, qua đó nhấn mạnh khả năng mở rộng không gian cấu trạng giàu β-sheet.

PHƯƠNG PHÁP MÔ PHỎNG

Mô phỏng động lực học phân tử (MD)

Cấu trúc đơn phân tử ban đầu của peptide Aβ42 được lấy từ ngân hàng dữ liệu protein với mã code 1Z0Q [1]. Đoạn peptide Aβ [16-28] được tách từ cấu trúc đơn phân đầy đủ bằng phần mềm VMD. Phần mềm GROMACS 2023.4 được sử dụng với trường lực CHARMM36m/OPLS-AA/L và mô hình nước TIP3P. Hệ được cực tiểu hóa năng lượng, sau đó cân bằng nhiệt độ (NVT) và áp suất (NPT) để

đưa về các điều kiện mong muốn trong thực tế, duy trì nhiệt độ 300 K bằng thuật toán v-rescale và áp suất 1 atm bằng phương pháp Parrinello-Rahman, tất cả các liên kết được ràng buộc bằng thuật toán LINCS; việc tính tích phương trình chuyển động sử dụng thuật toán leap-frog với bước thời gian 2 fs, tổng thời gian mô phỏng là 1000 ns. Cấu trúc bậc hai của Aβ được tính bằng phần mềm STRIDE. Khoảng cách cầu muối Asp23-Lys28 được xác định theo khoảng cách giữa O_{23} và N_{28} với ngưỡng 4,6 Å. Năng lượng tự do của hệ được tính theo công thức $\Delta G(V) = -k_BT\ [\ln P(V) - \ln P_{max}]$, trong đó P(V) là phân bố xác suất thu được từ mô phỏng cho các tọa độ phản ứng V. P_{max} là cực đại của phân bố, tương ứng cực tiểu thấp nhất của năng lượng tự do, $\Delta G = 0$. Hai trị riêng quan trọng nhất, V_1 và V_2 trong phân tích dPCA [2] được dùng làm tọa độ phản ứng để xây dựng bề mặt năng lượng tự do. Thuật toán K-means được sử dụng để phân nhóm các cấu trúc thu được từ mô phỏng bằng dữ liệu của phương pháp dPCA thành các cụm cấu hình (cluster). Các cấu trúc trung tâm của từng nhóm được dùng để minh hoạ đặc trưng cấu trúc cho nhóm. Tỉ lệ của nhóm là số cấu trúc thuộc nhóm chia tổng số cấu hình dùng để phân tích.

Mô hình học máy: PCA/dPCA và Autoencoder

Hai không gian đặc trưng được sử dụng trong nghiên cứu gồm PCA và dPCA (áp dụng trên cặp góc nhị diện (φ, ψ) của protein). Mô hình autoencoder được thiết kế với ba lớp ẩn sử dụng hàm kích hoạt ReLU, trong đó lớp mã hóa cuối và lớp giải mã đầu dùng hàm sigmoid, dữ liệu đầu vào được chuẩn hóa bằng MinMax scaling và chia thành tập huấn luyện/kiểm thử theo tỷ lệ 80/20. Hàm mất mát tổng được định nghĩa theo công thức: $MSE = \lambda_1 \cdot MSE_1 + \lambda_2 \cdot MSE_2$. Trong đó: MSE_1 là sai số bình phương trung bình tọa độ trong không gian ẩn và tọa độ theo PC1/PC2 (ràng buộc latent ≈ PC1/PC2), MSE_2 là sai số bình phương trung bình giữa tọa độ tái dựng và tọa độ gốc. λ_1 và λ_2 là các hệ số trọng số điều chỉnh tầm quan trọng của từng thành phần sai số. Với "Mô hình 1" (Aβ[16-28]), tập dữ liệu gồm 8334 cấu hình với số nơron ở các lớp encoder tăng dần 64-128-256; trong khi đó, "Mô hình 2" (Aβ42) sử dụng hai tập dữ liệu RMSD-PCA (4489 cấu hình) và dPCA (4501 cấu hình), với số nơron giảm còn 16-32-64 nhằm tránh hiện tượng overfitting.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Thành phần cấu trúc bậc hai

Các kết quả về thành phần cấu trúc bậc hai của đoạn cắt ngắn và đoạn đầy đủ độ dài được xác định dựa trên dữ liệu ở trạng thái cân bằng được thể hiện trên Bảng 1. Kết quả này cho thấy sự khác biệt rõ rệt về thành phần cấu trúc bậc 2 trong hai hệ mô phỏng. Thành phần β của Aβ42 và Aβ42 [16-28] lần lượt là 8,05 % và 1,71 %, α-helix là 23,49 % và 1,00 %. Kết quả phân tích trên từng residue cho thấy Aβ42 có thành phần α-helix đáng kể ở vùng residue 10-20 trong khi đoạn Aβ [16-28] xuất hiện α-helix trong khoảng 18-26. Cấu trúc turn của Aβ42 [16-28] tăng vọt so với Aβ42 từ 14,98 % lên 59,44 % và cấu trúc coil giảm từ 53,48 % xuống 37,85 %. Kết quả mô phỏng cho thấy đoạn cắt ngắn có sự tương tác lớn giữa các amino acid trái dấu Asp23 và Lys28 để hình thành cấu trúc turn và chiếm phân bố vượt trội. Việc loại bỏ các amino acid từ 1-15 ở đầu N và 29-42 ở đuôi C dẫn đến việc khó hình thành cấu trúc xoắn α và phiến β. Điều này cho thấy cấu trúc cắt ngắn thể hiện tính linh động cao. Với cấu trúc đầy đủ độ dài, thành phần β có giá trị trung bình là 8,05 %, số liệu này thấp hơn nhiều so với báo cáo thực nghiệm của Tomaselli [1] và trong công bố trước đây của chúng tôi [3]. Một trong những nguyên nhân khả dĩ dẫn đến sự khác biệt có thể do lựa chọn trường lực không phù hợp kết hợp với kỹ thuật mô phỏng chỉ tại một nhiệt độ mà không sử dụng các phương pháp tăng mẫu khác như REMD hay Metadynamics.

Bảng 1: Thành phần cấu trúc bậc hai ở trạng thái cân bằng (T = 300 K)

Hệ	β-sheet (%)	α-helix (%)	Turn (%)	Coil (%)
Aβ42	8,05	23,49	14,98	53,48
Aβ[16-28]	1,71	1,00	59,44	37,85

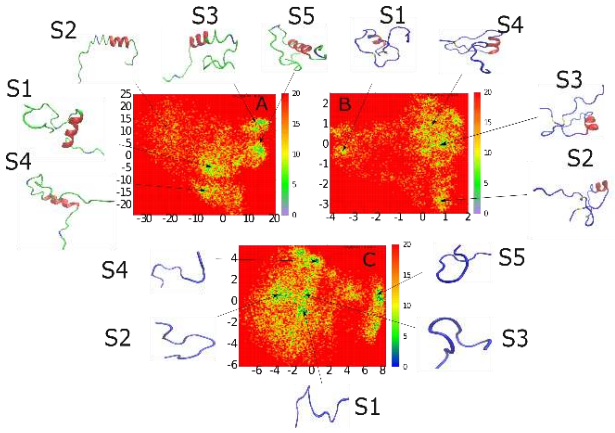
Phân bố khoảng cách cầu muối Asp23-Lys28

Kết quả phân tích phân bố khoảng cách cầu muối của Aβ42 có đỉnh phân bố xuất hiện tại khoảng 24Å tương ứng với trạng thái "mở" của cấu trúc. Khi khoảng cách giữa hai residue trái dấu lớn thì tương tác tĩnh điện sẽ yếu hơn. Với hệ Aβ [16-28], đỉnh phân bố xuất hiện tại 17 Å. Khoảng cách cầu muối ngắn hơn cho thấy độ bền của cấu trúc Aβ [16-28] lớn hơn so với Aβ42. Trạng thái này có thể được duy trì nhờ tương tác tĩnh điện ổn định và sự định hướng không gian thuận lợi của các chuỗi bên, giúp cấu trúc giữ nguyên hình dạng trong suốt thời gian mô phỏng. Nhận định này cho thấy cầu muối không chỉ giúp ổn định các trạng thái trung gian, mà còn tác động đến quá trình chuyển đổi từ dạng

coil hoặc turn sang β-sheet một bước khởi đầu quan trọng trong cơ chế kết tụ của peptide amyloid.

Bề mặt năng lượng tự do (FES)

Đồ thị năng lượng tự do bề mặt cho thấy các trạng thái cấu hình của Aβ42 và Aβ [16-28] phân bố thành nhiều cụm riêng biệt trên không gian RMSD-PCA và dPCA. Trong không gian dPCA (Hình 1B), các cụm phổ biến của Aβ42 thể hiện xu hướng tăng dần thành phần β-sheet từ 4,76 % đến 19,05 %, đi kèm với sự giảm nhẹ thành phần coil, cho thấy quá trình chuyển dịch cấu trúc theo hướng giàu β khi các protein tồn tại trong các vùng năng lượng thấp. Ngược lại, ở không gian PCA dựa trên RMSD (Hình 1A, C), các cụm cấu hình của Aβ42 chủ yếu giàu α-helix hoặc coil và hầu như không xuất hiện β, do đó kém hiệu quả hơn trong việc phát hiện các trạng thái giàu β. Đối với Aβ [16-28] (Hình 1C), tất cả các cụm cấu hình đều không chứa β hoặc α, mà turn chiếm ưu thế. Điều này phù hợp với bản chất linh động của đoạn peptide này. Các mô tả trên bảng dữ liệu cấu trúc đặc trưng cho từng cụm (S1-S5) cùng hình minh họa FES, cho thấy rõ ràng rằng sự lựa chọn không gian đặc trưng có ảnh hưởng trực tiếp đến khả năng phân giải các trạng thái cấu hình quan trọng, đặc biệt là các trung gian giàu β có ý nghĩa sinh học trong cơ chế kết tụ amyloid.



Hình 1. Bề mặt năng lượng tự do (FES) của Aβ42 và đoạn Aβ [16-28] như hàm của 2 thành phần chính đầu tiên PC1 và PC2 . (A): FES theo RMSD của Aβ42, (B): FES theo dPCA của Aβ42, (C): FES theo RMSD của Aβ [16-28] của đoạn Aβ42

Dự đoán cấu trúc từ học máy

Mô hình 1 - Peptide Aβ [16-28]

Để kiểm tra khả năng dự đoán cấu trúc, trước hết chúng tôi áp dụng mô hình autoencoder cho peptide ngắn Aβ [16-28]. Tập dữ liệu dùng để huấn luyện gồm 8334 cấu hình, trích từ giai đoạn cân bằng của mô phỏng MD. Trước khi đưa vào mô hình, các cấu hình được cân chỉnh hình học và chuẩn hóa bằng phương pháp Min-Max scaling, sau đó ánh xạ vào không gian đặc trưng thu được từ PCA (RMSD) hoặc dPCA. Mô hình autoencoder gồm ba lớp ẩn, sử dụng hàm kích hoạt ReLU cho phần lớn các lớp, riêng lớp mã hóa cuối và lớp giải mã đầu dùng hàm sigmoid. Dữ liệu được chia theo tỉ lệ 80% cho huấn luyện và 20 % cho kiểm thử, nhằm đảm bảo việc đánh giá hiệu suất khách quan. Quá trình tối ưu được thực hiện bằng thuật toán Adam, với các thông số thiết lập giống như đã mô tả ở Phần 2.

Bảng 2. Giá trị độ lệch căn quân phương (RMSD) của các cấu trúc dự đoán bằng autoencoder - Mô hình 1

Cấu trúc	1	2	3	4	5	6	7
RMSD (Å)	4,7	4,9	4,7	3,1	4,1	3,5	4,0

RMSD của 7 cấu trúc dự đoán được so với cấu trúc ban đầu nằm trong khoảng từ 3-5 Å (Bảng 2). Con số này cho thấy mô hình autoencoder tái dựng được cấu trúc hình học nguyên tử khá chuẩn xác cho các cấu trúc đại diện. Ngay cả khi các điểm dự đoán được chọn ở vị trí khá xa so với những cụm từng xuất hiện trong tập huấn luyện, mô hình vẫn giữ được hình dạng gần như nguyên gốc. Rõ ràng, việc ràng buộc không gian ẩn theo hai thành phần chính PC1 và PC2 đủ mạnh để mô hình tái tạo cấu trúc ở mức nguyên tử mà không phụ thuộc quá nhiều vào dữ liệu gốc. Đây là điều cần thiết nếu muốn chumở rộng phạm vi lấy mẫu sang những vùng cấu trúc ít gặp hoặc chưa từng quan sát trong quá trình mô phỏng MD. Mô hình hội tụ nhanh và sai khác giữa tập huấn luyện và tập kiểm thử khá nhỏ, quá trình học ổn định, không có dấu hiệu overfitting. Khi kiểm định với 7 cấu trúc được chọn trên mặt phẳng PC, giá trị RMSD vẫn giữ trong khoảng từ 3-5Å (Bảng 2). Các cấu hình dự đoán duy trì được phần lớn đặc trưng hình học so với cấu trúc gốc. Có thể thấy, việc ràng buộc không gian ẩn theo PC1/PC2 là đủ để khôi phục các yếu tố cấu trúc bậc hai và bậc ba của peptide ngắn, kể cả với những điểm dự đoán nằm ngoài các cụm dữ liệu ban đầu.

Mô hình 2 - Peptide Aβ42

Chúng tôi tiếp tục mở rộng phân tích cho cấu trúc Aβ42 đầy đủ độ dài. Không gian cấu trạng được biểu diễn theo hai cách: RMSD-PCA với 4489 cấu hình và dPCA với 4501 cấu hình. Để hạn chế nguy cơ over-fitting khi làm việc với hệ lớn, kiến trúc autoencoder được thiết kế gồm ba lớp ẩn với số nơron ít hơn: 16-32-64. Dữ liệu đầu vào được chia theo tỷ lệ 80 % cho huấn luyện và 20 % cho kiểm thử, nhằm đảm bảo đánh giá khách quan hiệu suất

mô hình. Kết quả huấn luyện cho thấy, ở không gian RMSD-PCA, giá trị hàm mất mát của tập huấn luyện vào khoảng 0,015 và của tập kiểm thử là 0,017. Trong khi đó, ở không gian dPCA, các giá trị tương ứng lần lượt khoảng 0,041 và 0,038. Sự chênh lệch nhỏ này cho thấy mô hình học khá ổn định và có khả năng tổng quát hóa tốt với dữ liệu mới - một yếu tố quan trọng nếu muốn áp dụng vào các hệ mô phỏng khác.

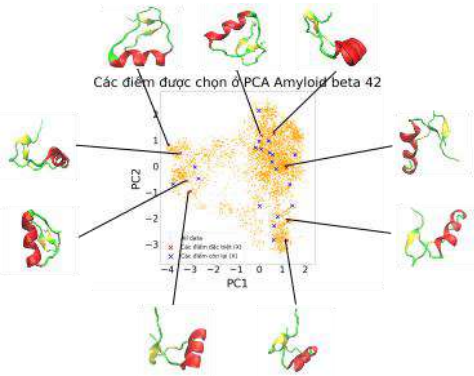
Bảng 3. Giá trị độ lệch căn quân phương (RMSD) của các cấu trúc dự đoán bằng autoencoder - Mô hình 2

Cấu trúc	1	2	3	4	5	6	7	8	9
RMSD (Å)	7,3	7,5	8,4	9,3	8,4	7,1	7,8	6,9	8,9

Với tập dữ liệu RMSD-PCA, hàm mất mát hội tụ ở mức ~0,015 đối với tập huấn luyện và ~0,017 đối với tập kiểm thử. Đối với tập dữ liệu dPCA, các giá trị tương ứng là ~0,041 và ~0,038. Khoảng RMSD dự đoán 7-9 Å phản ánh độ phức tạp của bài toán tái dựng tọa độ đối với hệ có kích thước lớn hơn. Độ chính xác này vẫn đủ ở mức nguyên tử để ứng dụng trong việc sàng lọc các cấu trúc mới. Về độ chính xác của cấu trúc, 09 điểm dự đoán được lựa chọn từ tổng số 28 điểm, phân bố đồng đều trên các vùng không gian của thành phần chính, cho kết quả RMSD trong khoảng 7-9 Å (Hình 2, Bảng 3). Giá trị MSE trên tập dữ liệu dPCA cao hơn so với RMSD-PCA, dPCA có độ bao phủ tốt hơn các vùng có cấu trạng giàu β-sheet và những vùng ít được lấy mẫu trong mô phỏng MD, do đó đặc biệt hữu ích cho việc ngoại suy sang các cấu hình mới có ý nghĩa sinh học. Kết quả từ học máy cho thấy mô hình có xu hướng định vị dự đoán gần các vùng năng lượng thấp và có đặc trưng vật lý hợp lý, thay vì phân bố ngẫu nhiên vào các vùng không gian cấu trạng thiếu dữ liệu hỗ trợ nhờ vậy các cấu hình dự đoán này có thể được sử dụng làm điểm khởi đầu cho các mô phỏng MD bổ sung ngắn, nhằm mở rộng hiệu quả phạm vi lấy mẫu [4]. Các cluster tìm được từ mô hình huấn luyện trên tập dữ liệu phân tích dPCA bổ sung cấu trạng giàu β và α-helix cho thấy kết quả này có cùng xu hướng với thực nghiệm [1] và trong công bố trước đây của chúng tôi khi sử dụng phương pháp mô phỏng trao đổi các bản sao [3].

KẾT LUẬN

Sự kết hợp giữa mô phỏng động lực học phân tử (MD) và học máy (ML) cho phép mở rộng hiệu quả không gian cấu hình trạng thái của hệ các phân tử sinh học. Đặc biệt khi sử dụng dPCA - một phương pháp phù hợp với các chuyển động giữa các miền cấu trúc, giúp mô tả rõ hơn quá trình chuyển đổi từ coil/turn sang β-sheet. Việc quan sát thấy xu hướng gia tăng thành phần β-sheet tại các cụm năng lượng thấp cho thấy Aβ42 có khả năng tiếp cận các trạng thái trung gian giàu β-sheet ngay cả khi ở dạng đơn phân, từ đó tạo điều kiện cho quá trình kết tụ sớm khi nồng độ tăng hoặc trong các môi trường thuận lợi như pH, nồng độ muối hoặc sự hiện diện của màng tế bào. Tại các hố cực tiểu năng lượng của Aβ42 trong không gian dPCA tồn tại các mẫu protein có xu hướng hình thành cấu trúc β, gợi ý sự tồn tại của các trung gian thuận lợi cho quá trình kết tụ. Hướng tiếp cận trong nghiên cứu của chúng tôi mở ra triển vọng tích hợp vào quy trình thiết kế các phức hệ sinh học phân tử như thiết kế thuốc hoặc thiết kế protein. Sự kết hợp giữa MD và học máy tiết kiệm thời gian và chi phí từ giai đoạn phát hiện các cấu trúc tiềm năng đến việc đánh giá nhanh độ bền vững và sàng lọc khả năng gắn kết.



Hình 2. Các cấu trúc được dự đoán cấu trúc của peptide Aβ42

Tài liệu tham khảo

1. S. Tomaselli et al., Chem. Bio. Chem., 7, 257-267 (2006).
2. Y. Mu et al., Proteins: Structure, Function, and Bioinformatics, 58, 45-52 (2005).
3. N.H. Linh et al., Journal of Physical Chemistry B, 121, 4341-4354 (2017).
4. B. Esfandi, Atabati, The protein Journal, 40, 1-7 (2021).

NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT CHUYỂN ĐIỆN TRỞ CỦA MÀNG ĐA LỚP CrO_x/TiO_x DẠNG THANH CHÉO ỨNG DỤNG TRONG HỆ THỐNG TRÍ TUỆ NHÂN TẠO MÔ PHỎNG NÃO

Nguyễn Danh Thành[1], Phạm Phú Quân[2], Phạm Kim Ngọc[2], Nguyễn Trần Thuật[1], Đặng Văn Sơn[1,*]

[1]Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội
[2]Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh

Email: sondv@hus.edu.vn

Tóm tắt:

Nút thắt cổ chai von Neumann là một rào cản lớn tới sự phát triển nhanh chóng của AI hiện nay, đó là sự tách biệt giữa bộ nhớ và chip tính toán trong các cấu trúc truyền thống. Máy tính lấy cảm hứng từ bộ não là một ý tưởng dẫn đến việc thiết kế các chip tính toán giống hoạt động của bộ não. Trở nhớ với cấu trúc kim loại - cách điện - kim loại (MIM) đặc biệt được chú ý vì khả năng mô phỏng hiệu quả hoạt động của các khớp thần kinh sinh học, vốn truyền thông tin qua các tín hiệu điện tương tự, do cơ chế của trở nhớ giống với cấu trúc của khớp thần kinh. Cấu trúc đơn giản của màng MIM cho phép tích hợp mật độ cao vào các mảng thanh ngang thụ động dẫn đến diện tích ô 4F2 rất nhỏ gọn. Bài nghiên cứu này tập trung vào việc chế tạo mảng trở nhớ thanh ngang 16×16 đa lớp TiO_x/CrO_x bằng máy phún xạ và phương pháp quang khắc. Nhóm tác giả đã tối ưu hoá lớp chuyển mạch dưới nhiều điều kiện chế tạo khác nhau để đạt được khả năng chuyển mạch phù hợp. Thiết bị thể hiện sự chuyển mạch tương tự rất phù hợp với mô hình khớp thần kinh sinh học. Hơn thế nữa, độ tin cậy của cấu trúc cũng được chứng minh bằng sự hoạt động hiệu quả của 70 % các thanh nhớ trong mảng 16×16 thanh. Cơ chế chuyển mạch cũng được nghiên cứu kĩ thông qua các phép đo cấu trúc vật liệu để giải thích cho đường cong I-V của linh kiện.

Keywords: Màng mỏng TiO_2/CrO_2, trở nhớ, hiệu ứng chuyển mạch.

GIỚI THIỆU

Nhu cầu không ngừng gia tăng về sức mạnh xử lý trong điện toán số truyền thống đang đối mặt với những thách thức đáng kể do nút thắt cổ chai Von Neumann, phát sinh từ nhiều tương tác và di chuyển dữ liệu giữa bộ nhớ chậm và bộ xử lý nhanh, bị giới hạn bởi băng thông khả dụng. Kiến trúc này không hiệu quả trong việc đáp ứng các yêu cầu ngày càng tăng đối với các ứng dụng điện toán tiết kiệm năng lượng và trí tuệ nhân tạo (AI). Do đó, điện toán phỏng não (neuromorphic computing) đã nổi lên như một mô hình chuyển đổi, lấy cảm hứng từ khả năng song song cao, tiêu thụ ít năng lượng, tốc độ cao và khả năng chịu nhiễu vốn có của bộ não con người. Mục tiêu của lĩnh vực này là phát triển các nền tảng phần cứng mới có thể tái tạo chức năng của mạng lưới tế bào thần kinh và khớp thần kinh.

Trở nhớ (Memristors) được công nhận là ứng cử viên cơ bản và đầy hứa hẹn cho các khớp thần kinh nhân tạo trong các hệ thống phỏng não nhờ những đặc tính mong muốn của chúng. Các đặc tính này bao gồm kích thước nano, chế tạo tiêu tốn ít năng lượng và chi phí thấp, và chuyển mạch tương tự (analog switching) dựa trên cấu hình lại vật liệu được điều khiển bởi các kích thích điện đa dạng. Những đặc điểm này rất quan trọng để xây dựng mạng thần kinh nhân tạo (ANN) dày đặc, đặc biệt trong kiến trúc thanh ngang (crossbar architecture) nơi một nút khớp thần kinh nhân tạo được đặt tại mỗi giao điểm.

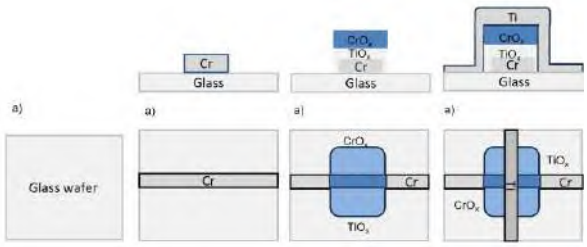
Tuy nhiên, một trở ngại đáng kể trong việc triển khai ANN mật độ cao bằng cách sử dụng mảng thanh ngang là vấn đề "dòng rò" (sneak path) hoặc "nhiễu xuyên mảng" (crosstalk). Vấn đề này liên quan đến sự rò rỉ tín hiệu không mong muốn qua các ô lân cận không được chọn, có thể dẫn đến việc đọc sai dữ liệu trong các ứng dụng bộ nhớ và gây tiêu thụ điện năng cao, từ đó giới hạn kích thước mảng cho các ứng dụng thương mại thực tế.

Những tiến bộ gần đây đã chứng minh rằng thách thức này có thể được khắc phục hiệu quả bằng cách sử dụng khớp thần kinh trở nhớ tự chỉnh lưu (self-rectifying memristor synapses), vốn có khả năng tự ngăn chặn các đường rò rỉ không mong muốn này. Ví dụ, trở nhớ Pt/TaO_y/nanoporous (NP) TaO_x/Ta thể hiện hành vi tự chỉnh lưu với độ phi tuyến cao (lên đến 10^4), khớp nối synapse thấp (lên đến 4.00×10^{-5}), cùng độ bền và ổn định lưu trữ chấp nhận được [1]. Tương tự, thiết bị W/$MAPbI_3$/FTO đã được chứng minh là hiển thị hành vi chuyển mạch điện trở (RS) tự chỉnh lưu, đạt tỷ lệ chỉnh lưu tối đa $1{,}22\times10^2$ ở 1,2 V, giúp giảm đáng kể dòng rò [2].

Các vật liệu khác như trở nhớ dựa trên SiO_x cũng đang được nghiên cứu rộng rãi cho các ứng dụng phỏng não, chứng minh dải động cao (10^4) và khả năng đạt được nhiều trạng thái điện trở ổn định [3]. Các cấu trúc tiên tiến như mảng thanh ngang trở nhớ W/TiO_2/HfO_2/TaN cũng đã được chế tạo thành công thông qua lắng đọng lớp nguyên tử (ALD), chứng tỏ /NP TaO_x đã được sử dụng trong mô phỏng để nhận dạng chữ số viết tay MNIST, đạt độ chính xác 89,08 % chỉ sau 15 chu kỳ huấn luyện, đồng thời cũng chứng minh các chức năng khớp thần kinh quan trọng như tăng cường dài hạn (LTP), suy giảm dài hạn (LTD), và tính dẻo phụ thuộc thời gian kích xung (STDP) [1]. Những tiến bộ này nhấn mạnh tiềm năng đáng kể của các thiết bị đổi mới này để thúc đẩy sự phát triển của các hệ thống phỏng não tiết kiệm năng lượng, mật độ cao và hiệu suất cao có khả năng thực hiện các tác vụ nhận thức phức tạp.

THỰC NGHIỆM

Quy trình chế tạo chip trở nhớ được mô tả trong Hình 1, tạo thành cấu trúc dạng sandwich Cr/TiO_x/CrO_x/Ti như thể hiện trong Hình 1. Hình 1 trình bày các bước chế tạo memristor như sau: (a) Tấm wafer thủy tinh trần; (b) Lớp điện cực đáy được lắng đọng với phương pháp phún xạ và tạo hình sử dụng kỹ thuật dỡ bỏ. Thông số phún xạ được liệt kê trong Bảng 1; (c) 2 lớp oxide được chế tạo sử dụng kỹ thuật dỡ bỏ tương tự với bước trước đó; (d) Lớp điện cực đỉnh được tạo hình bằng phương pháp phún xạ sử dụng mặt nạ.



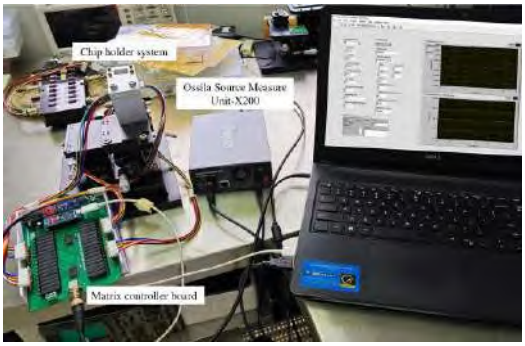
Hình 1: Minh họa quy trình chế tạo chip trở nhớ

Thiết bị được khảo sát điện ở nhiệt độ phòng bằng phương pháp đo I-V hai đầu dò. Điện áp đặt được quét từ mức âm sang mức dương đồng thời đo dòng điện. Bộ nguồn-đo Ossila Source Measure Unit-X200 được kết nối với mạch điều khiển sử dụng 32 rơle, do các thành viên nhóm nghiên cứu thiết kế và chế tạo. Ngoài ra, một hệ thống đo I-V cho chip 16×16 đã được phát triển để thuận tiện đo đầy đủ 256 vị trí trên chip này. Hình 2 minh họa cấu hình bộ gá chip và hệ thống đo I-V cho chip 16×16.

Thiết bị được cấp điện áp qua điện cực dưới (Cr), có thể nhận cả điện áp dương và âm. Trong khi đó, điện cực trên (Ti) được đấu nối với đất. Thiết bị chịu tác động của trường điện do điện áp *V* gây ra, thay đổi cường độ từ 1 V đến 5 V. Dòng điện tương ứng *I* được ghi lại để đánh giá đặc tính chuyển mạch trở kháng (RS) của chip trở nhớ.

Bảng 1: Các điều kiện phún xạ của các vật liệu được sử dụng trong quá trình chế tạo thiết bị

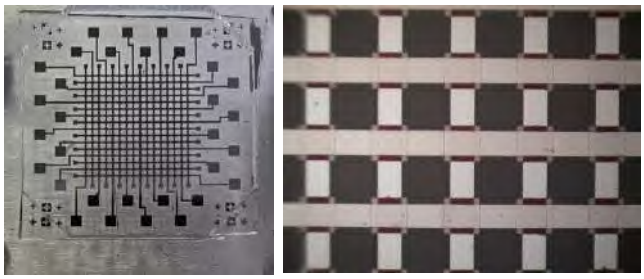
	Lớp 1	Lớp 2	Lớp 3	Lớp 4
Vật liệu màng mỏng	Cr	TiO_x	CrO_x	Ti
Công suất DC (W)	150	150	150	100
Thời gian (Phút)	20	60	60	30
Nhiệt độ đế (^oC)	24	150	150	24
Lưu lượng khí tỉ lệ Ar-O_2 (sccm)	20:0	12-8	12-8	20:0



Hình 2. Hệ thống đo I-V cho chip 16×16

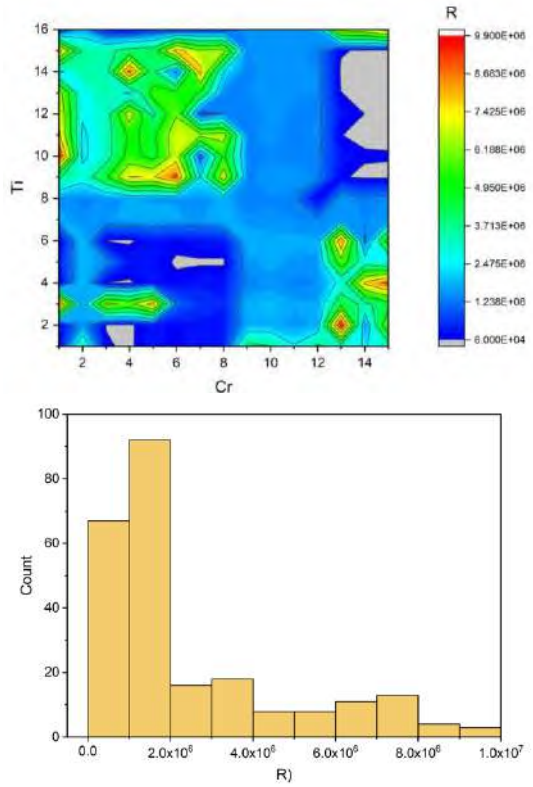
KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Chip trở nhớ được chế tạo với cấu hình ma trận 16 × 16 vi thiết bị, mỗi phần tử có kích thước cỡ 200 × 200 µm. Cấu trúc này cho phép tích hợp mật độ cao các phần tử nhớ trên cùng một chip, đồng thời dễ dàng kết nối và đo lường đồng thời nhiều thiết bị. Đây là nền tảng quan trọng để nghiên cứu các tính chất điện học và hướng tới ứng dụng trong hệ thống tính toán thần kinh.



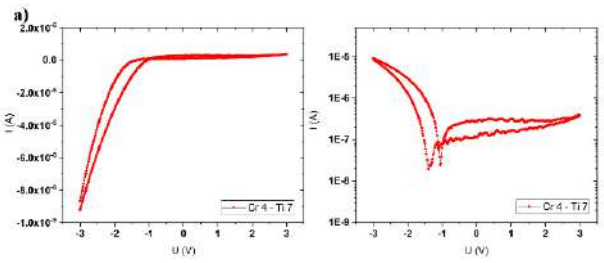
Hình 3: Hình ảnh toàn diện và phóng đại trong ma trận của chip trở nhớ sau quá trình vi chế tạo

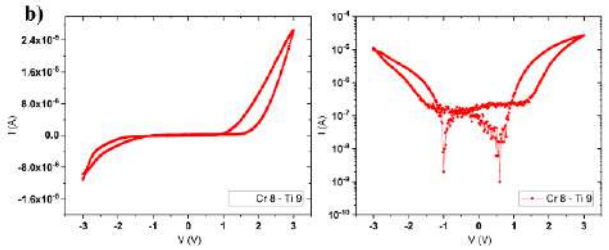
Các chip trở nhớ sẽ được kiểm tra điện trở tổng thể qua hệ đo đã được tinh chỉnh với chế độ quét riêng với điện áp được đặt cố định ở 2 V. Bản đồ phân bố điện trở của chip trở nhớ được thể hiện trong Hình 4.



Hình 4: Biểu đồ contor phân bố điện trở của chip trở nhớ theo ma trận (trên) và biểu đồ histogram phân bố điện trở theo giá trị điện trở (dưới)

Kết quả đo điện trở trên ma trận 16×16 được thể hiện qua bản đồ contour và biểu đồ histogram. Bản đồ contour cho thấy sự phân bố không đồng đều của điện trở giữa các vi thiết bị, trong đó phần lớn tập trung ở mức 10^5-10^6 Ω - các khu vực màu xanh, nhưng vẫn xuất hiện một số vùng có giá trị cao hơn đến 10^7 Ω và các khu vực màu xám là khu vực có điện trở thấp ~10^3 Ω. Biểu đồ histogram bổ sung bằng cách thể hiện xu hướng thống kê, cho thấy đa số thiết bị có điện trở tập trung quanh giá trị trung bình, trong khi chỉ một số ít thiết bị có giá trị bất thường, phản ánh sự không đồng đều của các màng oxide trong quá trình chế tạo.





Hình 5: Đường cong đặc trưng I-V có hiện tượng trễ của thiết bị sử dụng lớp chuyển mạch TiO_x/CrO_x tại các vị trí khác nhau trong ma trận a) vị trí dây Cr số 4 - dây Ti 7; b) vị trí dây Cr số 8 - dây Ti 9

Hình 5 a) cho thấy thiết bị Cr 4-Ti 7 thể hiện đặc tính phi tuyến rõ rệt, với dòng rò thấp và cho thấy xu hướng chỉnh lưu khá rõ thông qua sự khác biệt giữa hai nhánh quét thuận và nghịch. Cửa sổ hysteresis xuất hiện nhưng còn hẹp, thể hiện quá trình chuyển trạng thái ON/OFF chưa thực sự mạnh. Điều này cho thấy thiết bị có tiềm năng cơ bản về hành vi memristive, nhưng mức độ ổn định và biên độ chuyển mạch vẫn còn hạn chế.

Đối với thiết bị Cr 8-Ti 9, cửa sổ hysteresis mở rộng hơn, hình dạng đường cong cho thấy cả hai nhánh quét đều có độ mở, tuy nhiên tính chỉnh lưu chưa rõ rệt do sự bất đối xứng không đủ mạnh được thể hiện ở Hình 5 b). Quan sát ở thang logarit cho thấy dòng điện thay đổi theo bậc thang ở một số vùng điện áp, phản ánh quá trình hình thành và phá vỡ kênh dẫn. Điều này chứng minh thiết bị có đặc tính memristive rõ ràng hơn Cr 4-Ti 7, song tính chỉnh lưu chưa thật sự tối ưu.

Đặc trưng chuyển mạch từ trạng thái điện trở cao (HRS) sang trạng thái điện trở thấp (LRS) của các màng oxide được giải thích thông nhiều cơ chế khác nhau [4-6], đối với màng oxide vai trò của các khuyết tập oxygen là rất quan trọng. Các khuyết tật oxygen có thể tạo ra các kênh dẫn và đường vi dẫn khi có điện trường. Trong giới hạn của bài nghiên cứu này, các cơ chế chuyển mạch chưa được nhóm tác giả nghiên cứu kĩ mà chỉ tập trung vào việc hoàn thành quy trình chế tạo các mảng trở nhớ kích thước 16×16. Các nghiên cứu sâu về cơ chế chuyển mạch và vai trò của khuyết tật oxygen và đóng góp của các yếu tố khác sẽ được tiến hành trong thời gian tới.

KẾT LUẬN

Mảng trở nhớ thanh ngang 16×16 đa lớp TiO_x/CrO_x bằng máy phún xạ và phương pháp quang khắc đã được chế tạo thành công. Thiết bị có sự phân bố không đồng đều về mặt điện trở, phần lớn trong đó phần lớn tập trung ở mức 10^5-10^6 Ω. Ngoài ra, còn

một vài khu vực có giá trị cao/thấp bất thường, tuy nhiên số lượng khá ít. Đường cong đặc trưng IV của thiết bị có cửa số cửa sổ hysteresis mở khá rộng và đã có tính chỉnh lưu. Tuy nhiên, vẫn có các vị trí có đường IV có 2 nhánh đều mở cho thấy tính chỉnh lưu chưa được tối ưu hoàn toàn. Do đó, có thể cải thiện thêm về quy trình chế tạo để có được mảng ma trận trở nhớ 16 × 16 hoạt động trên tất cả các vị trí.

Lời cảm ơn: Công trình này được thực hiện với sự hỗ trợ về kinh phí của dự án Quỹ Đổi mới Sáng tạo Vingroup theo mã tài trợ VINIF.2023.DA130 và đề tài QG.24.98.

Tài liệu tham khảo

1. S. Choi, S. Jang, et al., NPG Asia Mater, 10, 1097-1106 (2018).
2. Q. Pham, N. Pham, et al, Appl. Phys. Lett. 124, 5 (2024).
3. M. Azghadi, Y. Chang, et al., Advanced Intelligent Systems, 2, 5 (2020).
4. Z. Wang, H. Wu, et al, Nat Rev Mater. 5, 173-195 (2020).
5. J. Yang, D. Strukov, & D. Stewart, Memristive devices for computing. Nature Nanotech. **8**, 13-24 (2013).
6. S. Kaixuan, et al. Advanced Functional Materials. 31, (2021).

APPLICATION OF DATA MINING IN THE STUDY OF MICRO-PHASE SEPARATION IN MULLITE GLASS

Dung Tri Pham, Lan Thi Mai, Hong Van Nguyen

Faculty of Engineering Physics, Hanoi University of Science and Technology,
No. 1 Dai Co Viet, Bach Mai, Ha Noi

*Email: Dung.PT240020D@sis.hust.edu.vn

Abstract:

The phase separation phenomenon in Mullite glass ($3Al_2O_3$-$2SiO_2$) is analyzed through atomic data obtained from molecular dynamics simulations, combined with the application of data mining techniques. Clustering methods are implemented to automatically distinguish structural regions based on atomic density, with clustering parameters defined using the k-nearest neighbor algorithm. This approach enables the separation of the Mullite system into two amorphous phases: a high-density phase and a low-density phase. The high-density phase exhibits a tightly bound network structure with a high proportion of small-sized rings, whereas the low-density phase forms a more open network structure, with the presence of larger rings. Furthermore, results indicate that AlO_n polyhedra tend to cluster together in the high-density phase, providing strong evidence for the microphase separation phenomenon in Mullite glass.

Keywords: Microphase separation, Mullite, Al-rich regions, data mining.

INTRODUCTION

Mullite ($3Al_2O_3$-$2SiO_2$) is one of the most common systems in the field of silicate materials, particularly in the production of advanced technical ceramics [1]. Mullite exhibits high thermal stability, low thermal conductivity and expansion, good wear resistance, and corrosion resistance, along with excellent mechanical strength and crack resistance [2, 3].

In the Al_2O_3-SiO_2 system, the Al_2O_3 content varies, leading to changes in the structure and properties of the system. Research [4] has shown that increasing the Al_2O_3 content enhances hardness and crack resistance, especially when the content reaches 60 %. Mullite glass undergoes phase separation between the Si-rich and Al-rich phases, which contributes to the increased hardness and structural integrity [5]. Kharouji et al. [6] employed molecular dynamics simulations to elucidate the phase separation mechanism in aluminosilicate glasses with Al_2O_3 contents ranging from 10 to 90 mol%. The results indicated that phase separation originates from the arrangement of SiO_4 tetrahedra and AlO_n polyhedra (n = 4, 5, 6) in the network structure. Electrostatic repulsion between these polyhedra leads to structural segregation. The calculations showed that phase separation reaches a maximum at approximately 50 mol % Al_2O_3 content. Additionally, structural analysis revealed the formation of distinct Al-rich phase regions. Recent studies have investigated the phase separation phenomenon in Mullite glass systems, especially between the Si-rich and Al-rich phases [5-8]. However, there have been relatively few studies that applied modern data mining algorithms to automatically identify regions with different structures and densities in molecular dynamics simulation data. Machine learning algorithms can enable precise quantification of phase boundaries, density, bond length, and spatial separation of atomic clusters. In this study, we combine molecular dynamics simulations with data mining techniques to open up new approaches in clarifying the nature and mechanism of phase separation in Mullite glass, thus paving the way for future research on the structure and optimization of phase-separating materials.

CALCULATION METHOD

The Mullite glass model ($3Al_2O_3$-$2SiO_2$) was constructed using a molecular dynamics simulation with 5250 atoms, including 500 Si atoms, 3250 O atoms, and 1500 Al atoms. The model was built at a temperature of 600 K and a pressure of 0 GPa, using the Born-Mayer-Huggins potential [9] and periodic boundary conditions. The system was heated to 6000 K in order to eliminate the influence of the initial configuration. Subsequently, it was cooled down to 600 K through stepwise temperature reductions at a cooling rate of 2.5 K/ps. The model was then further relaxed for approximately 10^7 simulation steps, ultimately yielding a Mullite glass structure at 600 K and 0 GPa [10, 11].

In previous works, we applied molecular dynamics simulation data analysis techniques to investigate

the two-phase model in liquid SiO_2 [12], as well as structural and density heterogeneity and micro-phase separation phenomena in Mg_2SiO_4 glass [13]. In the present study, we adopt and extend these methods to the Mullite system, with the objective of identifying Al-rich regions in the Mullite glass model. The clustering algorithms and computational procedures have been presented in detail in [11-15].

RESULTS AND DISCUSSION

The structural characteristics of the Mullite glass system constructed by molecular dynamics simulations were validated against both simulated and experimental data [11]. The excellent consistency between the results demonstrates the reliability of the model we developed. To identify regions with different structures and densities in Mullite glass, we employed data analysis techniques to compute the distances and cluster the atoms. The initial atoms were considered independent data points, and the distance between the atoms was calculated to classify neighboring atoms into clusters [12, 13]. The difference in distance between the clusters serves as a measure of the degree of similarity between them. A higher degree of similarity between clusters indicates that the regions have similar structures [12-15]. In this study, we calculated the distance from a cation atom T to the k neighboring cation atoms using the K-NN algorithm, where T represents Al or Si atoms. The k-nearest neighbors method was applied to compute interatomic distances, and the resulting k-distance graph was used to identify threshold values distinguishing regions of different atomic densities [12, 14]. The distance graph is shown in Figure 1, where each curve represents the distance from a T atom to k neighboring T atoms. The k-distance graph shows that atoms in the Mullite glass system can be divided into two regions with different densities, with the T-T distance threshold ranging from 3.3 to 3.4 Å. For T-T distances smaller than this threshold, the TO_x structural units are interconnected with a fairly stable distance. This is the region where structural units are connected, forming a stable network with a higher atomic density. We refer to this region as the high-density region (HDR). In the remaining region, the distances between atoms are larger and more variable. This reflects a region with a more open network structure, where the structural units have longer bonding distances, resulting in a less stable network. This region is termed the low-density region (LDR). We used the T-T distance threshold as the neighborhood radius parameter for the density-based spatial clustering of applications with noise algorithm to identify regions with different densities in the model. The spatial distribution results of the two different density regions, HDR and LDR, are shown in Figure 2.

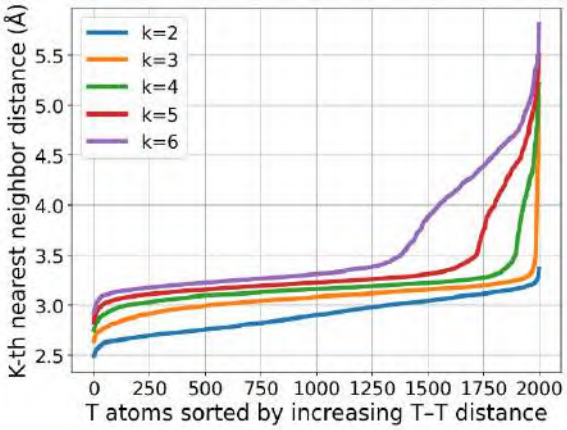


Figure 1: Curve of the distance to the k^{th} nearest neighbor, where T denotes either Al or Si

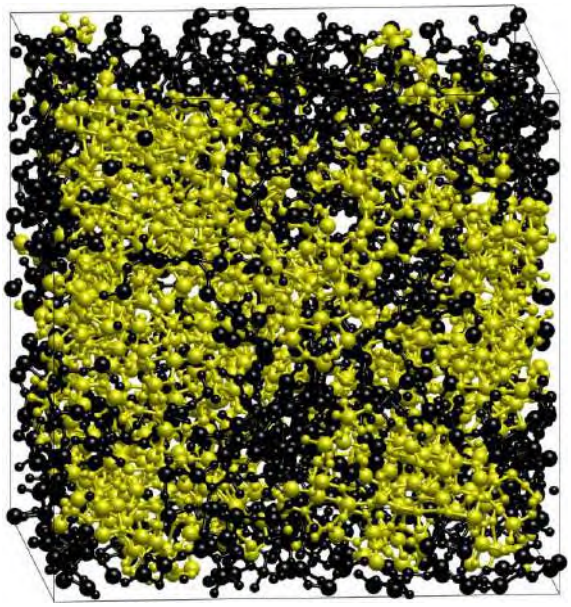


Figure 2: Spatial distribution of high-density and low-density regions, corresponding to yellow and black, respectively

Table 1 presents the calculated average T-O coordination numbers in the two phases, HDR and LDR. It can be observed that in the HDR region, Si and Al have approximately 4.11 neighboring O atoms, indicating the presence of TO_x polyhedra with coordination numbers higher than 4. In contrast, in the LDR region, the T-O coordination number is lower than that in the overall Mullite system, suggesting the occurrence of defective structural units due to the lack of neighboring O

atoms. The coordination number analysis reveals structural differences between the network structures of the HDR and LDR regions.

Table 1: Average T-O coordination number (CN) in the HDR and LDR

	CN(Si-O)	CN(Al-O)
Mullite glass [11]	4.08	4.08
HDR	4.11	4.11
LDR	3.97	3.83

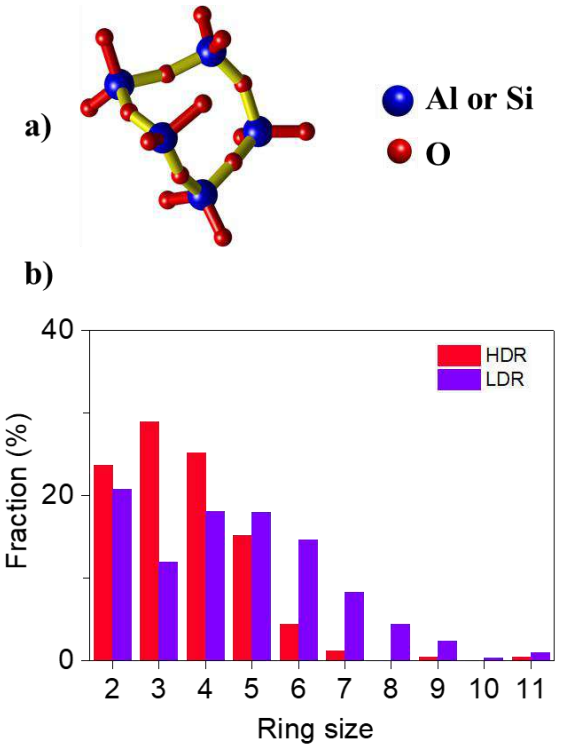


Figure 3: (a) Illustration of a 5-cation ring; (b) Distribution of T–O ring sizes in HDR and LDR

The distribution of n-cation rings in the two phases is shown in Figure 3. The ring algorithm employed in this study was developed based on the definitions of rings and the computational procedures reported in previous studies [11, 13, 16-21]. Figure 3a represents a ring with n cations, meaning it contains n cations of Al or Si. Analysis of the ring size distribution reveals the differences in intermediate structural ordering between the two phases. Figure 3b illustrates the ring sizes from rings with 2 cations to rings with 11 cations in HDR and LDR. In the high-density region, rings with 3 cations occupy the largest proportion, while rings with 6 or more cations represent a very small fraction. In contrast, in the low-density region, rings with 2 cations account for the largest proportion, approximately 21 %. However, the most notable difference in the ring distribution between HDR and LDR lies in the larger rings. In LDR, rings with more than 5 cations make up a considerable proportion. The existence of large rings in the LDR region reflects a more open network structure compared to HDR, which predominantly contains smaller rings.

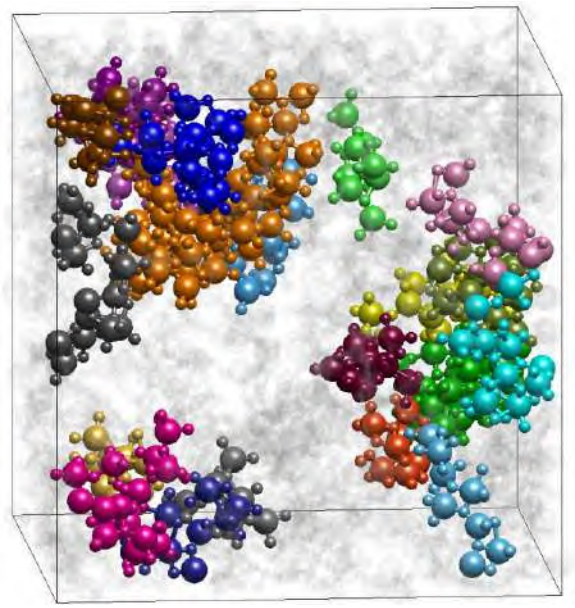


Figure 4: Al-rich phase in the High-density region, with Al atoms represented as large spheres and O atoms as small spheres (using a neighborhood radius parameter of 2.44 and a minimum of 5 points per neighborhood)

A distinct sign of the connectivity of the TO_x species forming atomic clusters in the HDR is the large proportion of small rings [13, 16]. This suggests the occurrence of micro-phase separation in the Mullite glass. The density-based clustering algorithm was used to automatically identify the Al-rich clusters in the high-density region. To identify the Al-rich regions, the coordinates of Al and O atoms in the HDR phase were used as input data for the density-based spatial clustering of applications with noise algorithm. The neighborhood radius and the minimum number of atoms within the neighborhood were set to 2.44 and 5, respectively, corresponding to the Al-O bond distance and the Al-O coordination number. The results of Al-rich clusters in the HDR are shown in Figure 4, where each cluster is represented by a distinct color. The largest cluster contains 144 atoms, including 42 Al atoms and 102 O atoms. These clusters are distributed in the model, forming Al-rich regions that exist within the glass. Understanding the distribution and size of the clusters opens up a new direction for understanding the structure and properties of glass materials. The formation of Al-

rich regions in the glass may influence the mechanical properties of the system. A clear understanding of the mechanism of formation, distribution, and size of Al-rich regions in the high-density region that create a more stable network is fundamental for developing Mullite glass materials with desired properties.

CONCLUSION

In this study, regions with different densities in the Mullite glass were clarified using data mining techniques combined with molecular dynamics simulations. The distribution of coordination numbers and ring sizes reveals that high-density regions consist of closely bonded TO_x structural units. Meanwhile, the low-density regions contain distorted structural units. In the low-density region, large rings with a significant number of cations greater than 5 appear at a notable proportion. Furthermore, a density-based clustering algorithm clarified the Al-rich clusters in the high-density region. The formation of Al-rich clusters in the high-density region indicates the phenomenon of microphase separation in Mullite glass. Insights into the size, shape, and distribution of Al-rich clusters provide valuable information to contribute to the study of the influence of phase-separating glasses on the mechanical and optical properties of materials.

Acknowledgment: This research is funded by Hanoi University of Science and Technology (HUST) under project number T2024-PC-012.

References

1. H. Schneider et al., Journal of the American Ceramic Society, 98(10), 2948–2967 (2015).
2. H.P. A Alves et al., Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, 61, 160–168 (2022).
3. M.F. Serra et al., Journal of Asian Ceramic Societies, 4(1), 61–67, (2016).
4. G.A. Rosales-Sosa, Scientific Reports, 6, 23620 (2016)
5. Wilke et al., Scientific Reports, 12, 17687, (2022).
6. H. Kharouji, Materialia, 36, 102148 (2024).
7. T. Takei et al., Journal of Non-Crystalline Solids, 282, 2–3, 265-277 (2001).
8. Y.B. Son et al., Japanese Journal of Applied Physics, 33, 1101 (1994).
9. J.M. Delaye, V Louis-Achille, D. Ghaleb, Journal of Non-Crystalline Solids, 210, 232-242 (1997).
10. M.T. Lan et al., Int. J. Mod. Phys 32 1850271 (2018).
11. D.T. Pham et al., Eur. Phys. J. B, 98:53 (2025) .
12. M.T. Lan et al., Silicon, 17, 2171-2178 (2025).
13. D.T. Pham et al., Computational Materials Science, 257 (2025) .
14. N.V. Hong, Chemical Physics Letters, 862, 141863 (2025).
15. N.V. Hong, Phys. Scr., 100, 015932 (2025).
16. Y. Bakhouch et al., J Am Ceram Soc., 107, 4572-4584 (2024).
17. M. Matsumoto, et al., J. Chem. Phys. 127, 134504 (2007).
18. D.S. Franzblau, Phys. Rev. B, 44, 4925-4930 (1991).
19. Y. Yang et al., J Am Ceram Soc, 103, 8, 4256-4265 (2020).
20. M. Shiga et al., Communications Materials, 4:91(2023).
21. P.S. Salmon, Physical Review B, 107, 144203 (2023).

NGHIÊN CỨU DFT VỀ SỰ HẤP PHỤ CỦA Hg VÀ Hg_2Cl_2 TRÊN NỀN VẬT LIỆU SnPb CHO ỨNG DỤNG CẢM BIẾN

Nguyễn Thanh Tùng[1], Trần Công Phong[2,3,*]

[1]Viện Kỹ thuật Công nghệ, Trường Đại học Thủ Dầu Một, Thành phố Hồ Chí Minh
[2]Phòng Vật lý nguyên tử, phân tử, và quang học, Viện Công nghệ tiên tiến, Đại học Tôn Đức Thắng, Số 19 Nguyễn Hữu Thọ, Tân Hưng, Thành phố Hồ Chí Minh
[3]Khoa Điện - Điện tử, Đại học Tôn Đức Thắng, Số 19 Nguyễn Hữu Thọ, Tân Hưng, Thành phố Hồ Chí Minh

*Email: trancongphong@tdtu.edu.vn

Tóm tắt:

Trong nghiên cứu này, hành vi hấp phụ của nguyên tử thủy ngân (Hg) và phân tử thủy ngân (I) clorua (Hg_2Cl_2) trên nền vật liệu SnPb được khảo sát một cách hệ thống bằng phương pháp lý thuyết phiếm hàm mật độ (DFT), sử dụng phần mềm Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP). Các tính chất điện tử của hệ vật liệu nguyên thủy và các cấu hình hấp phụ được phân tích thông qua tính toán cấu trúc vùng năng lượng. Kết quả cho thấy vật liệu nền SnPb có độ rộng vùng cấm rất hẹp, khoảng 0,002 eV, thể hiện đặc trưng gần như kim loại. Khi hấp phụ nguyên tử Hg, độ rộng vùng cấm tăng đáng kể lên 0,160 eV, chuyển hệ sang trạng thái bán dẫn. Đặc biệt, khi hấp phụ phân tử Hg_2Cl_2, vùng cấm tiếp tục mở rộng lên 0,237 eV. Sự thay đổi rõ rệt này cho thấy có tương tác mạnh giữa các tác nhân hấp phụ và bề mặt SnPb, làm biến đổi đáng kể cấu trúc điện tử của hệ. Các kết quả đạt được mở ra triển vọng ứng dụng vật liệu SnPb kết hợp với kim loại nặng trong chế tạo cảm biến điện tử thế hệ mới, đặc biệt trong lĩnh vực quan trắc môi trường và phát hiện chất độc hại. Nghiên cứu tiếp theo sẽ tập trung tối ưu hóa cấu hình hấp phụ, khảo sát thêm các đặc tính từ và đánh giá khả năng ứng dụng thực tiễn trong các thiết bị cảm biến có độ nhạy cao.

Từ khóa: Hấp phụ phân tử thủy ngân, vật liệu nền SnPb, tính toán DFT, cấu trúc vùng năng lượng, cảm biến điện tử môi trường.

GIỚI THIỆU

Thủy ngân (Hg) là kim loại nhóm 12 duy nhất tồn tại ở trạng thái lỏng ở điều kiện thường do liên kết kim loại yếu, bắt nguồn từ sự co tương đối tính của obitan 6s cùng với sự lấp đầy của các phân lớp 4f và 5d, làm giảm hiệu quả chồng phủ obitan [1]. Mặc dù vậy, Hg vẫn duy trì tính dẫn điện kim loại và vừa có giá trị công nghiệp, vừa gây lo ngại về môi trường do tính bay hơi và độc tính cao [2]. Thủy ngân (I) clorua (Hg_2Cl_2, calomel) là hợp chất hóa trị +1 chứa cation dimer Hg_2^{2+} với liên kết cộng hóa trị (~2,53 Å) và phối trí với anion clorua trong cấu trúc gần tuyến tính [3]. Lịch sử y học từng sử dụng calomel nhưng đã loại bỏ do độc tính nghiêm trọng [4]. Hiện nay, ứng dụng quan trọng của Hg_2Cl_2 là làm điện cực calomel bão hòa (SCE) trong điện hóa [5] và được nghiên cứu cho cảm biến nhờ đặc tính hấp phụ và oxy hóa - khử [6]. Gần đây, các tính toán *density functional theory* (DFT) được dùng để làm sáng tỏ cơ chế hấp phụ Hg và Hg_2Cl_2 trên nhiều vật liệu, đặc biệt các vật liệu 2D, nhằm thiết kế cảm biến chọn lọc, nhạy cao [7, 8]. Hợp chất SnPb (thiếc - chì) là vật liệu liên kim loại có nhiệt độ nóng chảy thấp, ổn định hóa học cao và được ứng dụng rộng rãi trong công nghệ hàn [9]. Khi ở dạng màng mỏng, cấu trúc 2D hoặc nano, SnPb có thể điều chỉnh được tính chất điện tử và bề mặt [10-12]. Các nghiên cứu DFT cho thấy SnPb có thể biểu hiện tính kim loại [13] hoặc bán dẫn tùy cấu trúc, với vùng cấm và tính từ điều chỉnh được qua pha tạp, ứng suất hoặc hấp phụ phân tử [14]. Tuy nhiên, chỉ có độc tính cao nên việc ứng dụng cần kèm biện pháp xử lý an toàn [15]. Trong nghiên cứu này, SnPb được chọn làm chất nền, Hg và Hg_2Cl_2 được chọn làm chất hấp phụ để khảo sát ảnh hưởng đến cấu trúc và tính chất điện từ của hệ, từ đó định hướng thiết kế vật liệu cảm biến tiềm năng trong tương lai.

THỰC NGHIỆM

Trong nghiên cứu này, các tính toán DFT được thực hiện bằng phần mềm VASP với hàm trao đổi - tương quan PBE thuộc xấp xỉ gradient tổng quát (GGA) và phương pháp PAW để mô tả tương tác electron - ion. Hàm sóng điện tử được khai triển theo cơ sở sóng phẳng với năng lượng cắt 500 eV; lưới k-point Monkhorst-Pack 12×1×1 dùng cho tối ưu hình học và 100×1×1 cho tính chất điện tử, với tiêu chuẩn hội tụ năng lượng 10^{-6} eV và lực 0,01 eV/Å. Năng lượng hấp phụ ΔE sau pha tạp nguyên

tử được tính theo phương trình (1) trong đó E_S là năng lượng hệ thống sau khi hấp phụ, E_X là năng lượng của chất bị hấp phụ và E_P là năng lượng của chất nền:

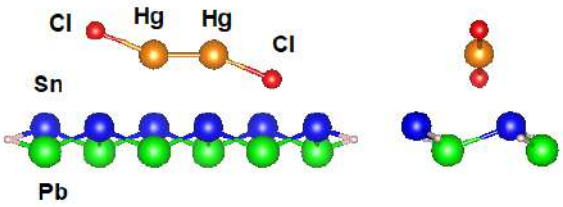
$$\Delta E = E_S - E_X - E_P \quad (1)$$

Phân bố mật độ điện tích sai khác $\Delta\rho$ được xác định bằng cách lấy mật độ toàn hệ ρ_S trừ đi tổng mật độ của các thành phần riêng lẻ ρ_X và ρ_P, theo phương trình (2):

$$\Delta\rho = \rho_S - \rho_X - \rho_P \quad (2)$$

Phân bố này cung cấp thông tin về hướng và độ lớn của quá trình chuyển điện tích, qua đó làm rõ bản chất tương tác bề mặt và hoạt tính hóa học của hệ.

Chúng tôi đã xây dựng một mô hình tính toán (Hình 1) với cấu trúc SnPb có chỉ số Miller N = 6, bao gồm 6 nguyên tử Sn, 6 nguyên tử Pb và 4 nguyên tử H cho cấu trúc SnPbNRs ban đầu, tạo thành dạng mạng tổ ong lục giác. Các nguyên tử H trong nanoribbon dạng ghế bành (armchair) chủ yếu được sử dụng để ổn định cấu trúc, điều chỉnh tính chất điện tử, triệt tiêu các hiệu ứng từ và giảm tính phản ứng hóa học của biên. Phân tử Hg_2Cl_2 với liên kết Hg-Cl là 2,64 Å và Hg-Hg là 2,52 Å.

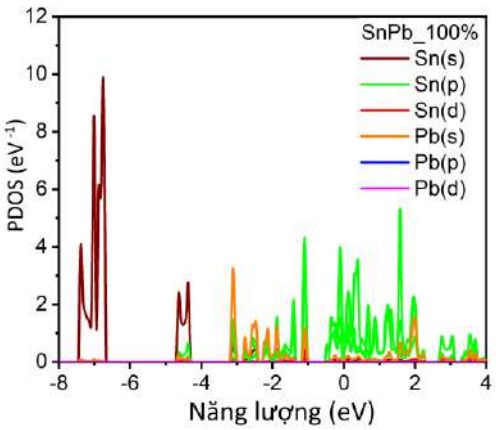


Hình 1: Cấu hình mô phỏng Hg_2Cl_2 hấp phụ SnPb

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Phổ mật độ trạng thái cục bộ (PDOS) của hệ SnPb (Hình 2) cho thấy các trạng thái s của Sn tập trung mạnh ở vùng năng lượng sâu khoảng -8 đến -6 eV, phản ánh bản chất liên kết bền vững nhưng ít ảnh hưởng đến dẫn điện. Trong khi đó, các obitan p của Sn chiếm ưu thế trong vùng từ -4 eV đến mức Fermi, đóng vai trò chủ đạo trong hình thành vùng hóa trị và đặc tính dẫn điện. Các trạng thái của Pb (s, p, d) phân bố rải rác và cường độ nhỏ hơn, thể hiện vai trò thứ yếu so với Sn. Sự hiện diện mật độ trạng thái tại mức Fermi chủ yếu từ Sn-p và Pb-p cho thấy hệ có bản chất dẫn điện yếu hoặc gần kim loại.

Khi nguyên tử Hg được hấp phụ, sự lai hóa quỹ đạo xảy ra giữa các trạng thái 6s/5d của Hg với các obitan s và p của Sn, Pb nền, dẫn đến tái phân bố điện tích và xuất hiện các trạng thái lai hóa cục bộ ở vùng năng lượng sâu (-6 eV) cũng như quanh mức Fermi (Hình 3). Quá trình này làm giảm mật độ trạng thái tại mức Fermi, mở rộng vùng cấm lên 0,16 eV và đồng thời triệt tiêu hoàn toàn phân cực spin vốn có, khiến hệ chuyển từ trạng thái gần kim loại sang bán dẫn hẹp phi từ. Đối với trường hợp hấp phụ phân tử Hg_2Cl_2, sự biến đổi trở nên rõ rệt hơn.

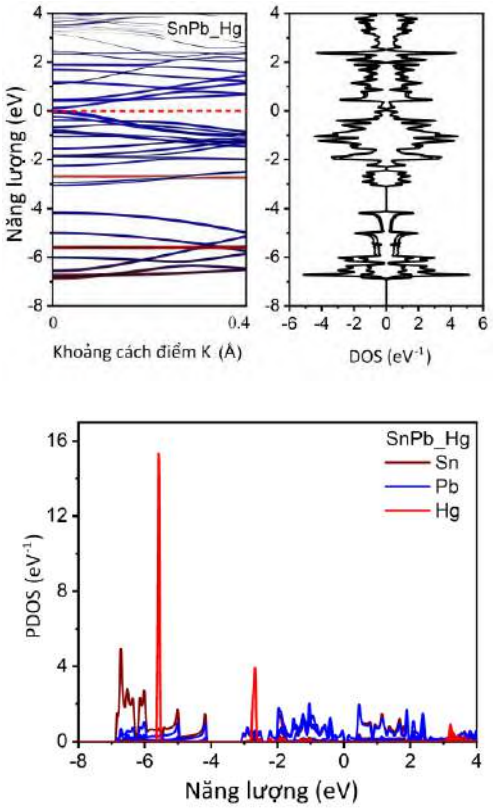


Hình 2: Mô hình PDOS của chất nền SnPb

Cụ thể, các nguyên tử Hg đóng góp mạnh mẽ vào các trạng thái sâu (-8 đến -6 eV), trong khi các nguyên tử Cl tạo lai hóa đáng kể với Sn và Pb tại vùng -3 đến -1 eV, tác động trực tiếp đến vùng hóa trị gần mức Fermi. Sự kết hợp này thúc đẩy quá trình tích tụ điện tích mạnh ở các obitan s và p, làm suy giảm đáng kể mật độ trạng thái tại mức Fermi, đồng thời mở rộng vùng cấm đến 0,24 eV. Mặt khác, phân cực spin bị triệt tiêu hoàn toàn, phản ánh sự bão hòa spin trong tương tác hóa học giữa Hg_2Cl_2 và bề mặt SnPb. Như vậy, cơ chế chi phối sự thay đổi độ rộng vùng cấm trong các cấu hình hấp phụ Hg và Hg_2Cl_2 trên SnPb chủ yếu xuất phát từ sự lai hóa quỹ đạo và tái phân bố điện tích giữa các nguyên tử hấp phụ và nền, vốn làm biến đổi mật độ trạng thái gần mức Fermi và dẫn đến điều chỉnh có kiểm soát độ rộng vùng cấm của hệ.

Phổ PDOS của hệ SnPb_Hg (Hình 3) cho thấy nguyên tử Hg tạo đỉnh trạng thái cục bộ rất lớn tại khoảng -6 eV, phản ánh sự tồn tại của các trạng thái sâu chủ yếu từ quỹ đạo của Hg, với mức độ lai hóa hạn chế gần mức Fermi. Các nguyên tử Sn đóng góp

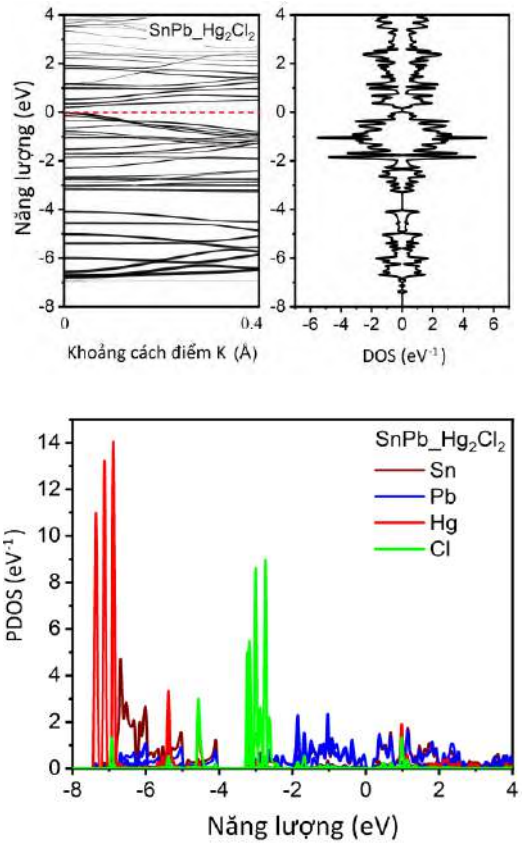
đáng kể vào vùng hóa trị và một phần vùng dẫn, đóng vai trò chính trong dẫn điện, trong khi Pb phân bố mật độ trạng thái thấp và trải rộng hơn. Mật độ trạng thái tại mức Fermi nhỏ nhưng khác 0, xác nhận bản chất dẫn điện yếu của hệ. Sự xuất hiện của các trạng thái sâu do Hg có thể ảnh hưởng đến ổn định điện tử và hoạt tính bề mặt, mở ra tiềm năng điều khiển tính chất hấp phụ trong các ứng dụng cảm biến.



Hình 3: Cấu trúc BAND, DOS và PDOS với Hg hấp phụ SnPb

Phổ PDOS của hệ SnPb_Hg_2Cl_2 (Hình 4) cho thấy nguyên tử Hg tạo các đỉnh trạng thái cục bộ rất mạnh tại vùng -8 eV đến -6 eV, phản ánh sự hiện diện của các trạng thái sâu chủ yếu từ quỹ đạo 6s/5d của Hg.

Cl đóng góp mạnh ở vùng -3 eV đến -1 eV, cho thấy sự lai hóa đáng kể với các nguyên tử nền, đặc biệt ảnh hưởng đến vùng hóa trị gần mức Fermi. Sn và Pb phân bố mật độ trạng thái thấp hơn, trải rộng từ vùng hóa trị tới vùng dẫn, tham gia vào khả năng dẫn điện của hệ. Mức Fermi có mật độ trạng thái nhỏ nhưng khác 0, xác nhận bản chất dẫn điện của vật liệu. Sự hiện diện đồng thời của các trạng thái sâu từ Hg và Cl có thể ảnh hưởng đến tính ổn định điện tử và đặc tính hấp phụ, tiềm năng cho ứng dụng cảm biến.



Hình 4: Cấu trúc BAND, DOS và PDOS với Hg_2Cl_2 hấp phụ SnPb

Kết quả phân tích mật độ điện tích và độ phân cực spin theo hướng x cho hệ Hg_2Cl_2/SnPb cho thấy sự thay đổi rõ rệt cả về cấu trúc điện tử lẫn đặc tính từ. Về mật độ điện tích, sau khi hấp phụ Hg_2Cl_2, tổng mật độ điện tích của hệ ở các obitan *s* và *p* tăng lần lượt 4,58 e/Å^3 và 7,47 e/Å^3 so với tổng giá trị của hai thành phần riêng lẻ, phản ánh quá trình tích tụ điện tích đáng kể và sự lai hóa quỹ đạo mạnh giữa nguyên tử Hg, Cl và các nguyên tử Sn, Pb nền. Sự gia tăng này đặc biệt rõ ở obitan *p*, vốn đóng vai trò chủ đạo trong hình thành liên kết cộng hóa trị và tương tác định hướng trong vật liệu 2D.

Kết quả cho thấy năng lượng hấp phụ (ΔE) của Hg trên SnPb là -4,20 eV, thấp hơn Hg_2Cl_2 (-3,80 eV), chứng tỏ Hg tương tác mạnh hơn với bề mặt. Mức độ buckling 1,0 Å và khoảng cách Sn-Sb 2,82 Å hầu như không đổi, cho thấy hấp phụ không gây biến dạng đáng kể cấu trúc mạng. Góc Sn-Pb-Sn và Fe-Sn-Fe (~108°) giữ ổn định, phản ánh độ bền hình học cao.

Về từ tính, cả hai cấu hình hấp phụ đều có mômen từ tổng 0 μ_B, so với 2,48 μ_B ở SnPb thuần, cho thấy hấp phụ đã triệt tiêu hoàn toàn trạng thái từ, có thể do tái phân bố điện tử ở mức Fermi.

Bảng 1: Kết quả tính toán với Hg và Hg_2Cl_2 hấp phụ SnPb

	Configuration		
	SnPb/Hg	SnPb/Hg2Cl2	SnPb
ΔE (eV)	-4,20	-3,80	x
Buckl (Å)	1,00	1,00	1,00
Sn-Sb (Å)	2,820	2,820	2,82
Sn-Pb-Sn (°)	108,05	108,05	108,05
Fe-Sn-Fe (°)	108,00	108,00	108
Mag (μ_B)	0,00	0,00	2,476
Eg (eV)	0,16	0,24	0,002

Mật độ điện tích ở obitan d giảm nhẹ (-0,22 e/Å³), cho thấy vai trò của các trạng thái d trong liên kết bị hạn chế, chủ yếu đóng góp ở vùng năng lượng sâu. SnPb ban đầu có phân cực spin đáng kể ở obitan p (1,11 μ_B), trong khi Hg_2Cl_2 gần như phi từ; sau hấp phụ, phân cực spin ở s, p, d đều triệt tiêu, với mức giảm mạnh ở obitan p (-1,17 μ_B), cho thấy tương tác điện tử đã xóa bỏ mất cân bằng spin-up và spin-down vốn có của SnPb.

Bảng 2: Kết quả tính toán với Hg_2Cl_2 hấp phụ SnPb

	Mật độ điện tích (e/Å³)			Độ phân cực spin theo hướng (μ_B)		
	s	p	d	s	p	d
Hg_2Cl_2	5.06	7.44	19.09	0	0.06	0
SnPb	16.01	11.89	0.77	-0.03	1.11	0.01
Hg_2Cl_2/ SnPb	25.65	26.80	19.64	0	0	0
Độ chênh lệch	4.58	7.47	-0.22	0.03	-1.17	-0.01

Nhìn chung, kết quả cho thấy sự hấp phụ Hg_2Cl_2 gây ra quá trình tái phân bố điện tích mạnh, đặc biệt tập trung ở các obitan s và p, đồng thời làm triệt tiêu hoàn toàn phân cực spin vốn có của hệ. Sự thay đổi này phản ánh cơ chế tương tác hóa học bão hòa spin giữa Hg_2Cl_2 và bề mặt SnPb, không chỉ làm biến đổi đáng kể cấu trúc điện tử mà còn tác động sâu sắc đến đặc tính từ của vật liệu. Đây là những yếu tố then chốt, mở ra tiềm năng ứng dụng SnPb trong việc phát triển các cảm biến có độ nhạy cao cũng như các thiết bị điện tử phi spin thế hệ mới.

KẾT LUẬN

Nghiên cứu cho thấy cả Hg và Hg_2Cl_2 đều hấp phụ ổn định trên bề mặt SnPb nhưng theo cơ chế khác nhau, dẫn đến mức độ ảnh hưởng không giống nhau lên tính chất điện tử. Hg chỉ gây biến dạng cục bộ và điều chỉnh nhẹ độ dẫn điện, trong khi Hg_2Cl_2 tạo tương tác mạnh, làm thay đổi mật độ trạng thái, mở rộng vùng cấm và hình thành trạng thái cục bộ gần mức Fermi. Sự khác biệt này chứng tỏ SnPb có khả năng không chỉ phát hiện mà còn phân biệt được Hg nguyên tố và hợp chất chứa Hg, mở ra triển vọng ứng dụng trong cảm biến và xử lý thủy ngân.

Lời cảm ơn: Công trình này được thực hiện với sự hỗ trợ từ hệ thống HPC của Trường Đại học Thủ Dầu Một.

Tài liệu tham khảo

1. N. Gaston et al., Angew. Chem., 46, 10, 4, (2007).
2. World health statistics 2017: monitoring health for the SDGs, Sustainable Development Goals ISBN 978-92-4-156548-6, 116 (2017).
3. Gumiński, C. The hg-i (mercury-iodine) system. JPE 18, 9 (1997).
4. Chengjun Li et al., Environment International, 155, 106670 (2021).
5. Webster, J.G et al., Measurement, Instrumentation, and Sensors Handbook: Electromagnetic, Optical, Radiation, Chemical, and Biomedical Measurement (2nd ed.). CRC Press (2014).
6. A.Ganes et al., Sensors and Actuators B: Chemical, 431, 137412 (2025).
7. P. Powroźnik et al., Sensors, 25, 867 (2025).
8. J. Siriporn et al., Applied Surface Science, 362, 2015.
9. K.N. Tu et al., Materials Science and Engineering: R: Reports, 34, 1, 1-58 (2001).
10. M.I.I. Ramli, et al., Materials, 15, 1451 (2022).
11. H.R. Kotadia et al, Microelectronics Reliability, 54, 6-7, 1253-1273 (2014).
12. C.R. Siviour et al., J. Phys. D: Appl. Phys, 38, 4131(2025).
13. M. Muzibur Rahman et al., Materials Characterization, 172, 110878 (2021).
14. M. Samuel Collin et al., Journal of Hazardous Materials Advances, 7, 100094 (2022).

ANALYTICAL STUDY OF ONE-DIMENSIONAL PHOTONIC CRYSTAL STRUCTURES TiO_2/P(MMA-AA) BY MODELING

Phung Anh Duc, Tran Thi Ngoc Anh, Nguy Phan Tin, Nguyen Hoang Thoan*

Faculty of Engineering Physics, Hanoi University of Science and Technology, No. 1 Dai Co Viet, Bach Mai, Ha Noi

Email: thoan.nguyenhoang@hust.edu.vn

Abstract:

This study presents a simulation of one-dimensional photonic crystals (1DPCs) composed of alternating thin-film layers of TiO_2 and P(MMA-AA). The refractive indices of TiO_2 and P(MMA-AA) are 2.15 and 1.31, respectively, providing a significant refractive index contrast in the multilayer structure. Optical properties, including transmission, reflection spectra, and electric field distribution, were calculated using the Transfer Matrix Method (TMM). The effects of varying the number of Bragg stacks and individual layer thicknesses on the optical properties were systematically analyzed. The results show transmission and reflection spectra under varying conditions, including the number of Bragg stacks, layer thicknesses, and incident angles. Our simulated results are consistent with recently obtained experimental data.

Keywords: 1 DPC, P(MMA-AA)/TiO_2, Transfer Matrix Method (TMM).

INTRODUCTION

In recent decades, photonic crystals (PhCs) have attracted considerable interest in optics and material science due to their ability to control light propagation. Among these, one-dimensional photonic crystals (1DPC) are structurally simple yet exhibit pronounced photonic band gap (PBG) effects, making them suitable for applications such as optical filters and biosensors [1], [2]. The characteristics of the PBG strongly depend on parameters such as the refractive index, layer thickness, number of periods, and incident angle of light [3].

Advancements in thin-film fabrication have facilitated the development of 1DPCs with high precision and low cost. Theoretical simulations play a crucial role in predicting optical properties, such as transmission, reflection, and bandgap position, prior to fabrication. The Transfer Matrix Method (TMM) is an efficient tool for modelling electromagnetic wave propagation through multilayer structures [4].

This study develops a simulation model of 1DPCs using TMM in MATLAB to minimize the time and cost required for experimental procedures. The influence of key structural parameters on the reflectance spectrum and band gap will be investigated, with a focus on hybrid P(MMA-AA)/TiO_2 structures.

SIMULATION MODEL

The Transfer Matrix Method (TMM) is a powerful tool for analyzing electromagnetic wave propagation in multilayer structures. Derived from Maxwell's equations and the continuity of electromagnetic fields at interfaces, it enables accurate calculation of light transmission, reflection coefficients, and the band structure of photonic crystals [5].

The model used in this study is referenced from the theoretical research of Igor A. Sukhoivanov, Igor V. Guryev and J. P. Pandey [6], [7].

Light is treated as an electromagnetic wave governed by Maxwell's equations. For non-magnetic materials, the electric field component E satisfies a wave equation derived from these equations.

$$\vec{\nabla} \times \vec{H} = -i\omega\varepsilon_r\varepsilon_0\vec{E} \quad (1)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = +i\omega\mu_0\vec{H} \quad (2)$$

Represent $\vec{E}$ independently from equation (1) and then substitute it into equation (2) we obtain a complete equation in terms of $\vec{H}$.

$$\vec{\nabla} \times \frac{1}{\varepsilon_r}\vec{\nabla} \times \vec{H} = \omega^2\varepsilon_0\mu_0\vec{H} \quad (3)$$

Equation (3) is called the Master Equation for photonic band gap materials or photonic crystal [8], [9].

In a periodic multilayer structure with refractive indices n_1 and n_2, and thicknesses d_1 and d_2, the solution of equation (3) is the sum of plane waves propagating to the left and the right. In layer n_1, the right- and left-propagating wave amplitudes are A_1

and B_1 ; in layer n_2, they are C_1 and D_1, respectively. Therefore, for the layer with refractive index n_1, the solution of equation (1) is:

$$\vec{E}(x) = A_1 e^{ik_{1x}x} + B_1 e^{-ik_{1x}x} \quad (4)$$

For the layer with refractive index n_2:

$$\vec{E}(x) = C_1 \mathrm{e}^{\mathrm{i}k_{2x}(x-d_1)} + D_1 \mathrm{e}^{-\mathrm{i}k_{2x}(x-d_1)} \quad (5)$$

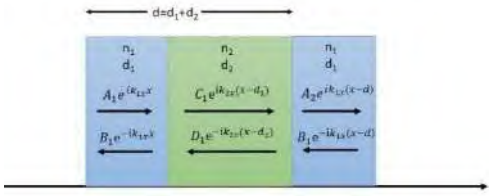


Fig. 1: Unit cell diagram of two layers with refractive indices n_1 and n_2 and thicknesses d_1 and d_2

At the interface between the layers $x=d_1$ and $x=d$, the solution and its derivative must be continuous, leading to the relation:

$$\begin{pmatrix} C_1 \\ D_1 \end{pmatrix} = M_{12} \begin{pmatrix} A_1 \\ B_1 \end{pmatrix}$$
$$\begin{pmatrix} A_2 \\ B_2 \end{pmatrix} = M_{21} \begin{pmatrix} C_1 \\ D_1 \end{pmatrix} \quad (6)$$

Combining the above matrix equations, we have:

$$\begin{pmatrix} A_2 \\ B_2 \end{pmatrix} = M_{21} M_{12} \begin{pmatrix} A_1 \\ B_1 \end{pmatrix} = M_{i,j} \begin{pmatrix} A_1 \\ B_1 \end{pmatrix} \quad (7)$$

If we consider a one-dimensional photonic crystal with multiple periods, the total transfer matrix is expressed as:

$$M_{total} = (M_{i,j})^N = \begin{pmatrix} M_{11} & M_{12} \\ M_{21} & M_{22} \end{pmatrix} \quad (8)$$

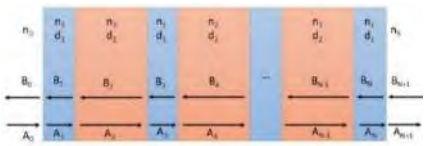


Fig. 2: Block diagram of a one-dimensional photonic crystal structure with multiple layers

Assuming there is no backwards wave from the output medium ($B_{N+1} = 0$), we have:

$$\begin{pmatrix} A_0 \\ B_0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} M_{11} & M_{12} \\ M_{21} & M_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_{N+1} \\ 0 \end{pmatrix} \quad (9)$$

The reflectance is calculated as the square of the reflection coefficient:

$$R = |r|^2 = \frac{B_0}{A_0} = \left|\frac{M_{21}}{M_{11}}\right|^2 \quad (10)$$

The transmittance is calculated as:

$$T = \frac{n_{N+1}}{n_0} \left|\frac{A_N}{A_0}\right|^2 = \frac{n_{N+1}}{n_0} \left|\frac{1}{M_{11}}\right|^2 \quad (11)$$

RESULTS AND DISCUSSION

This study simulates one-dimensional photonic crystal structures consisting of P(MMA-AA)/TiO_2 on a silicon substrate, following the work of L. Wang *et al.* [10].

1. Analysis of the structure with a varying number of Bragg stacks

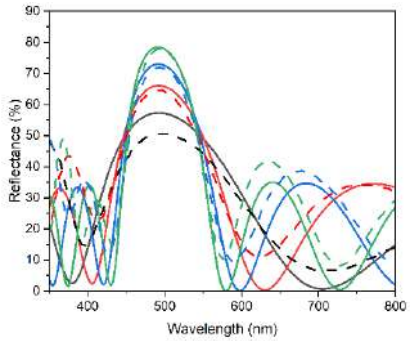


Fig. 3: Compares the simulated (solid line) and experimental (dashed line) reflectance spectra of the 1DPC with 2 Bragg stacks (black), 3 Bragg stacks (red), 4 Bragg stacks (blue), and 5 Bragg stacks (green)

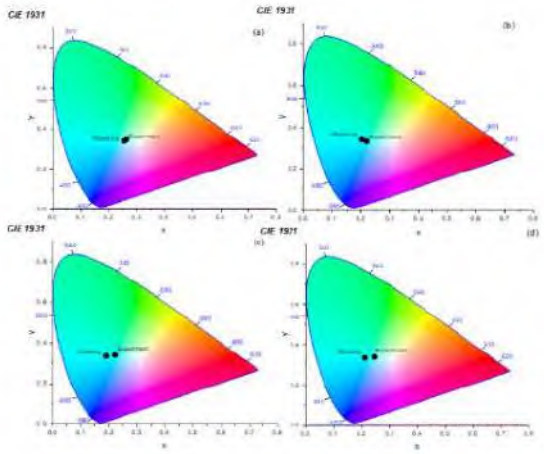


Fig. 4: Compares the simulated and experimental CIE-1931 color coordinates of the 1DPC with (a) 2 periods, (b) 3 periods, (c) 4 periods, (d) 5 periods

The simulation demonstrates that as the number of Bragg stacks increases, the photonic bandgap is enhanced, while its central wavelength (~495 nm) remains unchanged, consistent with experimental results. Increasing the stacks from 2 to 5 significantly enhances maximum reflectance but narrows the bandgap, aligning with the theory that more layers strengthen constructive interference and spectral selectivity.

In Fig. 4(a), the simulated and experimental color coordinates closely match within the blue region. For the 3 Bragg stack structure, both coordinates also fall within the blue region. For 4 and 5 Bragg stacks, a noticeable deviation appears between simulation and experiment, attributed to discrepancies in the reflection spectra. Specifically, the simulated reflectance is lower than experimental values in the short-wavelength (350-400 nm) and long-wavelength (600-800 nm) ranges, leading to differences in color coordinates.

2. Analysis of the structure with varying incident angle

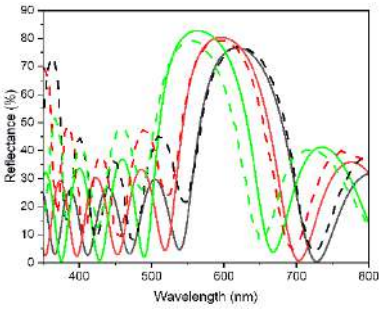


Fig. 5: Compares the simulated (solid line) and experimental (dashed line [10]) reflection spectra of the 1DPC films with the different incident angles: 15^o (black) , 30^o(red), 45^o (green)

The simulation follows Bragg's law, showing a blue shift of the first-order photonic bandgap as the incident angle increases from 618 nm at 15° to 594 nm at 30° and 560 nm at 45°. At 15°, simulated and experimental peaks align well, but at higher angles, deviations increase, particularly at 45°, where peak mismatches are more pronounced. Higher experimental reflectance outside the bandgap is due to the model's omission of substrate reflection. As the incident angle increases, the reflection peak shifts to shorter wavelengths, while the photonic bandgap and peak reflectance increase slightly.

At 15°, both simulated and experimental color coordinates fall in the red-orange region, showing the best color match. At 30°, the simulation yields yellow-orange, and at 45°, it yields yellow, while the experimental results shift toward yellow-green, indicating greater deviation at larger angles. These differences arise from reflectance outside the bandgap and peak-position mismatches at higher angles. The model is accurate at small angles but less reliable for reflection spectra and color coordinates at larger angles.

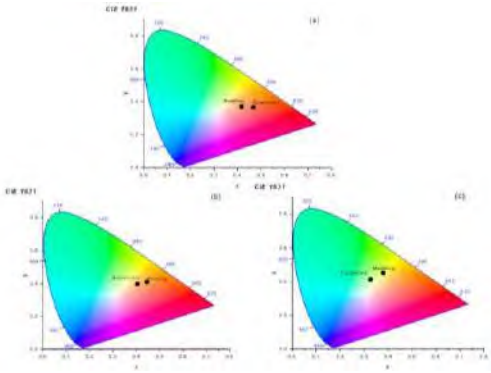


Fig. 6: Compares the stimulated and experimental color coordinates CIE 1931 of the 1DPC with different incident angles: (a) 15^o, (b) 30^o, (c) 45^o

3. Analysis of the structure with a varying thickness of TiO_2 layer

In this study, the TiO_2 layer thickness was varied to adapt the experimental values reported by L. Wang *et al.*

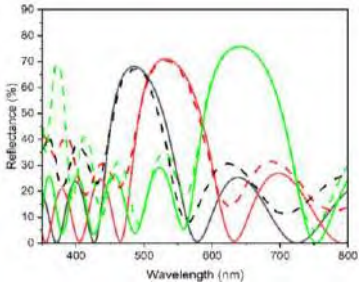


Fig. 7: Reflectance spectra of the 1DPC films with different thicknesses of the TiO_2 layer: (a) 62 nm, (b) 80 nm, (c) 106 nm

As shown in Fig. 7, for a 62 nm TiO_2 layer, the simulated reflection peak is at 490 nm, matching the experimental result, though the experimental peak has a broader shape and higher background reflectance. For an 80 nm TiO_2 layer, both simulation and experiment place the main peak near 530 nm, confirming appropriate choices of refractive index and layer thickness. For a 106 nm TiO_2 layer, peaks occur at 630 nm in both. The simulation omits background reflection, explaining discrepancies outside the photonic bandgap. As

TiO_2 thickness increases, reflection peaks shift to longer wavelengths, with slight increases in photonic bandgap and peak reflectance.

In Fig. 8(a), the simulated color coordinate corresponds to blue, while the experimental result shows a deeper blue. In Fig. 8(b), the simulation indicates green, whereas the experiment shows yellow-green. In Fig. 8(c), the simulation shows red, while the experiment shows orange-red. As the TiO_2 thickness increases from 62 nm to 106 nm, the color shifts from blue to orange-red, consistent with Bragg's condition, where greater thickness causes a redshift in the resonant wavelength. The slight difference between simulated and experimental colors is mainly due to higher experimental reflectance at wavelengths outside the photonic bandgap.

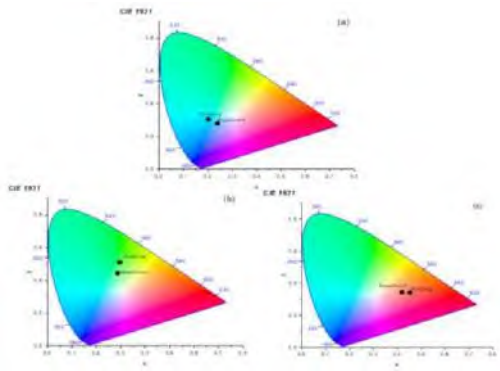
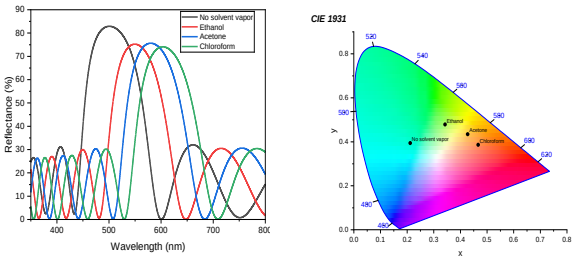


Fig. 8: Compares the stimulated and experimental color coordinates CIE 1931 of the 1DPC with the different TiO_2 thicknesses (a) 62 nm, (b) 80 nm, (c) 106 nm

4. Analysis of the structure with organic solvent vapor response



(a) (b)

Fig. 9: (a) Reflectance spectra and (b) CIE 1931 chromaticity coordinates of the 1DPC films with different organic solvent vapour

Fig. 9(a) shows that the reflectance peak of the P(MMA-AA)/TiO_2 photonic crystal redshifts from 500 nm to 610 nm upon exposure to ethanol, acetone, and chloroform, indicating sensitivity to solvents with higher vapor saturation and refractive index. The peak shifts to longer wavelengths as the crystal interacts with solvents of increasing vapor saturation and effective refractive index. As shown in Fig. 9(b), the color coordinates shift accordingly, with the crystal color changing from pale blue (no solvent) to green (ethanol), orange (acetone), and orange-red (chloroform). These results suggest that the P(MMA-AA)/TiO_2 crystal, with alternating organic and inorganic layers, has potential for chemical and biosensing applications.

CONCLUSIONS

The model was applied to an inorganic-organic P(MMA-AA)/TiO_2 structure and produced results consistent with previously published experimental data, despite limitations due to the omission of substrate reflection and interface defects. The model successfully predicted color changes in the structure upon exposure to ethanol, acetone, and chloroform, demonstrating its potential for predicting optical spectra and color variations in biosensors or other photonic crystal structures.

References

1. Y.A. Vlasov, X.-Z. Bo, J. C. Sturm, and D. J. Norris, Nature, vol. 414, no. 6861, pp. 289-293 (2001).
2. K. Sakoda, Optical Properties of Photonic Crystals, Springer, Berlin Heidelberg (2005).
3. P. Yeh, Optical Waves in Layered Media, Wiley-Interscience, Hoboken (2005).
4. M. Born and E. Wolf, Principles of Optics, Cambridge University Press, Cambridge (1999).
5. J.B. Pendry, A. MacKinnon, Physical Review Letters, vol. 69, pp. 2772-2775 (1992).
6. J.P. Pandey, Journal of Ramanujan Society of Mathematics and Mathematical Sciences, Vol. 6, No. 1, pp. 121-130 (2017).
7. I.A. Sukhoivanov and I. V. Guryev, Photonic Crystals: Physics and practical modeling, Springer, Berlin Heidelberg (2009).
8. S.G. Johnson, Photonic Crystal: From Theory to Practice, Springer Sceince, New York (2001).
9. K. Yasumoto (ed.), Electromagnetic Theory and Applications for Photonic Crystals, CRC Press, Boca Raton (2006).
10. L. Wang, S. Zhang, J.L. Lutkenhaus, L. Chu, B. Tang, S. Li, W. Ma, Journal of Materials Chemistry C, 5, 8266-8272 (2017).

NGHIÊN CỨU MÔ PHỎNG CẢM BIẾN ẢNH TÍCH HỢP 4H-SiC MOSFETs VÀ PIN PHOTODIODE DÙNG TCAD

Tòng Duy Anh, Lê Thị Thuỳ Trang, Lê Anh Tiến, Nguyễn Thị Thuý*

Trường Đại học Sư phạm Hà Nội, Số 136 Xuân Thuỷ, Cầu Giấy, Hà Nội

*Email: nguyenthuy@hnue.edu.vn

Tóm tắt:

Bán dẫn 4H-SiC với các đặc tính nổi bật như điện trường đánh thủng cao, độ rộng vùng cấm lớn, khả năng dẫn nhiệt và chịu nhiệt tốt, có tiềm năng cho các ứng dụng điện tử công suất và cảm biến trong môi trường khắc nhiệt. Trong nghiên cứu này, chúng tôi sử dụng công cụ mô phỏng TCAD để mô hình hoá quá trình chế tạo, xây dựng cấu trúc và khảo sát đặc trưng tính chất điện của cảm biến ảnh tích hợp 4H-SiC PIN photodiode và 4H-SiC N-MOSFETs. 4H-SiC N-MOSFETs được mô phỏng trên nền tấm bán dẫn 4H-SiC. Kết quả mô phỏng đặc trưng I_D-V_G của N-MOSFET kênh dẫn 5 µm cho thấy transistor có điện áp ngưỡng V_{th} = 2,55 V và độ dốc đường đặc trưng S = 0,061 V/dec phù hợp với nghiên cứu thực nghiệm đã được công bố. Các đặc trưng thuận và ngược, đặc trưng tối và sáng của 4H-SiC PIN photodiode đã được mô phỏng. Đặc truyến ra của cảm biến ảnh được khảo sát khi chiếu sáng bước sóng 270 nm với cường độ chùm sáng tới bằng 15 mW/cm^2.

Từ khóa: 4H-SiC, Cảm biến ảnh, điốt PIN, transistor N-MOSFET, mô phỏng TCAD.

GIỚI THIỆU

Các thiết bị điện tử hoạt động trong môi trường khắc nghiệt đã và đang được quan tâm nghiên cứu để ứng dụng trong các lĩnh vực không gian vũ trụ, tầng sâu trong lòng đất, vật lý năng lượng cao và khoa học hạt nhân. Trong môi trường khắc nghiệt, các thiết bị điện tử bán dẫn Si bị ảnh hưởng lớn đặc biệt là các Si MOSFETs [1]. 4H-SiC (Silicon Carbide) là một chất bán dẫn vùng cấm rộng, sở hữu các đặc tính vượt trội cho các ứng dụng trong môi trường khắc nghiệt. Cụ thể, 4H-SiC có vùng cấm rộng 3,26 eV cùng mật độ hạt tải nội sinh rất thấp, do đó có thể ứng dụng trong các môi trường nhiệt độ cao. Ngoài ra, 4H-SiC còn có ngưỡng dịch chuyển nguyên tử cao [2] và năng lượng ion hóa cao để tạo cặp electron - lỗ trống [3]. Những đặc tính này đồng nghĩa với việc tinh thể SiC có độ bền trong môi trường khắc nghiệt, đo đó có nhiều tiềm năng ứng dụng cho các thiết bị điện tử làm việc trong môi trường nhiệt độ và bức xạ cao. Ngoài ra, tính chất cơ học và điện tử ưu việt của 4H-SiC cho phép thiết bị vận hành đáng tin cậy trong các ứng dụng yêu cầu độ bền và độ nhạy cao như: hệ thống quan sát trong điều kiện khắc nghiệt, thiết bị đo lường quang phổ hoặc cảm biến ảnh trong công nghệ hàng không - vũ trụ [5]. Cảm biến ảnh CMOS 4H-SiC đã được nghiên cứu thực nghiệm với khả năng hoạt động tốt ở vùng bước sóng UV và cảm biến ảnh kết hợp MOSFET 4H-SiC và photodiode 4H-SiC đã cho thấy khả năng hoạt động tốt ở vùng ánh sáng nhìn thấy trở thành một ứng viên cho linh kiện pixel của cảm biến ảnh CMOS kháng bức xạ. Tuy nhiên các nghiên cứu sâu hơn để tối ưu cấu trúc, quy trình chế tạo là cần thiết để phát triển sản phẩm ứng dụng. Trong khi các nghiên cứu thực nghiệm với thời gian chế tạo dài và chi phí rất cao, chúng tôi thực hiện các nghiên cứu xây dựng cấu trúc và mô phỏng các đặc trưng điện của cảm biến ảnh CMOS 4H-SiC và cảm biến ảnh kết hợp MOSFET 4H-SiC và photodiode 4H-SiC. Trong thiết kế cảm biến hình ảnh CMOS, một điểm ảnh cơ bản thường bao gồm một PIN photodiode đóng vai trò thu nhận ánh sáng và ba transistor N-MOSFET thực hiện chức năng chuyển mạch và khuếch đại tín hiệu [4]. Trong nghiên cứu này, chúng tôi ứng dụng phần mềm TCAD để xây dựng cấu trúc theo mô hình thực nghiệm các MOSFET 4H-SiC tích hợp photodiode 4H-SiC trên nền đế bán dẫn 4H-SiC và mô phỏng để khảo sát các đặc trưng điện của chúng làm cơ sở để tối ưu các điều kiện chế tạo cảm biến ảnh CMOS 4H-SiC. Về mặt cảm biến hình ảnh, 4H-SiC đã chứng minh khả năng hoạt động như một hệ thống hình ảnh UV với 256 điểm ảnh ở 400 ^{o}C [6]. Tuy nhiên, 4H-SiC không đủ khả năng hấp thụ ở ánh sáng khả kiến [7]. Bước sóng 270 nm được xem là điểm lý tưởng vì nó nằm trong vùng năng lượng cao, nơi vật liệu 4H-SiC hấp thụ ánh sáng hiệu quả, nhưng lại chưa quá ngắn đến mức hiện tượng tái hợp bề mặt do chiều dài xuyên thấu cực ngắn làm suy giảm đáng kể hiệu suất của photodiode [5].

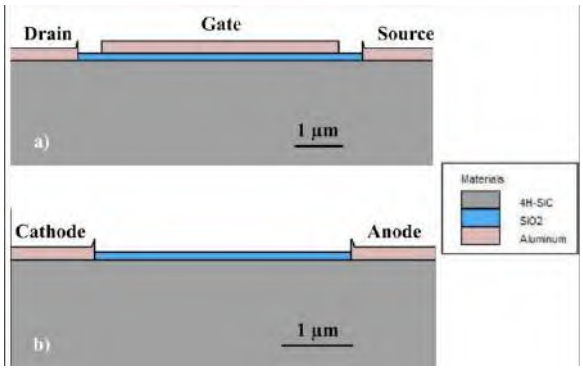
PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

Trong nghiên cứu này, chúng tôi sử dụng Silvaco TCAD - ATHENA để mô phỏng quá trình chế tạo hai loại linh kiện bán dẫn PIN photodiode và NMOSFET trên nền 4H-SIC. Đối với PIN photodiode, nền bán dẫn 4H-SiC loại p được khởi tạo với nồng độ Aluminum $5{,}4\times10^{16}$ cm^{-3}. Sau đó, một lớp oxide và lớp barrier được lắng đọng để tạo mặt nạ, mở cửa sổ cấy ion. Vùng n+ cathode được hình thành bằng cách cấy Phosphorus (nồng độ 5×10^{19} cm^{-3}, năng lượng 150 keV), trong khi vùng p+ anode được tạo ra bằng cấy Aluminum (nồng độ 5×10^{20} cm^{-3}, năng lượng 50 keV). Các tạp chất được hoạt hóa nhờ nhiệt luyện ở 1700 °C trong 5 phút. Sau đó, lớp oxide cách điện được lắng đọng, các cửa số tiếp xúc được mở và điện cực Alumunum được lắng đọng và khắc định hình để tạo cực Cathode và Anode.

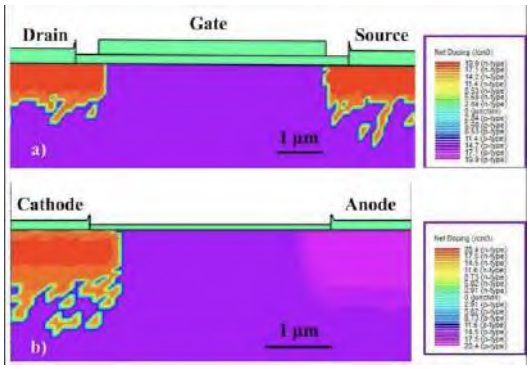
Đối với NMOSFET, nền 4H-SiC loại p được khởi tạo với nồng độ pha tạp Aluminum $5{,}4\times10^{16}$ cm^{-3}. Một lớp oxide mỏng được lắng đọng, sau đó lắng đọng và khắc lớp barrier để mở vùng cấy ion. Quá trình cấy Phosphorus với nồng độ 5×10^{19} cm^{-3} ở năng lượng 60 keV được sử dụng để hình thành vùng n+ Source và Drain, sau đó được hoạt hóa ở 1700 °C trong 5 phút. Lớp oxide cách điện tiếp theo được lắng đọng để tạo gate oxide, các cửa sổ tiếp xúc được mở và lớp Aluminum được lắng đọng và khắc định hình nhằm tạo tiếp xúc ohmic tại các cực Source, Drain và Gate.

Trong nghiên cứu này, photodiode (PD) được kết nối trực tiếp với 1 NMOSFET tạo thành một khối cảm biến cơ bản. Photodiode được nối về mass và đầu còn lại kết nối tới nút đọc tín hiệu V_{out}. NMOSFET được đặt giữa V_{DD} và nút V_{out}, điều khiển bởi dòng vào cực Gate của NMOSFET. Toàn bộ khối này được mô hình hóa trong Mixed-Mode TCAD, trong đó photodiode và NMOSFET được mô phỏng ở mức vật lý thiết bị bán dẫn (TCAD device structure). Nhờ đó, cấu trúc mô phỏng vừa thể hiện đầy đủ đặc trưng vật lý của photodiode dưới chiếu sáng, vừa tái hiện sự tích hợp với MOSFET trong cấu trúc pixel cảm biến ảnh CMOS.

Hình 1a mô tả sơ đồ mặt cắt ngang của N-MOSFET trên chất nền 4H-SiC có chiều cao 500 nm. Ba điện cực Gate, Drain, Source của N-MOSFET sử dụng lớp kim loại Aluminum để kết nối. Lớp điện môi SiO_2 cực Gate có bề dày 30nm. Cực Gate có chiều dài L = 500 nm và chiều rộng là W = 1 µm. Hình 1b mô tả sơ đồ mặt cắt ngang của PIN photodiode trên nền bán dẫn 4H-SiC có chiều cao 500 nm. Hai điện cực Anode và Cathode của PIN photodiode cũng sử dụng Aluminum kết nối. Lớp điện môi SiO_2 có bề dày 30 nm giúp cách điện các điện cực và truyền qua ánh sáng.



Hình 1: Cấu trúc toàn cảnh của 4H-SiC NMOSFET và 4H-SiC PIN photodiode được xây dựng bằng phần mềm Silvaco TCAD

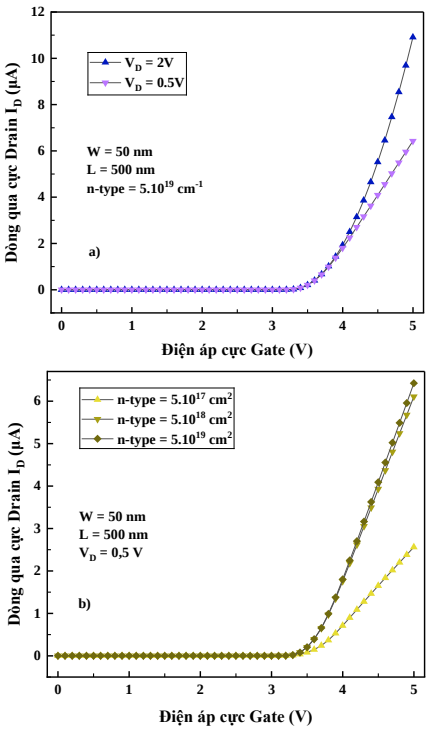


Hình 2: Kết quả mô phỏng phân bố nồng độ tạp chất trong 4H-SiC NMOSFET và 4H-SiC PIN photodiode

Hình 2a trên biểu thị nồng độ tạp chất được cấy vào N-MOSFET. Vùng Drain và Source của MOSFET là các vùng pha tạp n-type nồng độ cao (n^+), với mật độ hạt mang điện khoảng từ 5×10^{19} cm^{-3}, cho phép hình thành tiếp xúc ohmic với các điện cực và đảm bảo dẫn dòng hiệu quả. Vùng gate nằm giữa Source và Drain, không có pha tạp, đóng vai trò điều khiển điện trường trong kênh dẫn bên dưới để điều khiển dòng điện của MOSFET.

Hình 2b trên biểu thị nồng độ tạp chất được cấy vào PIN photodioe, vùng Anode là một vùng pha tạp p-type nồng độ cao (p^+) khoảng 5×10^{20} cm^{-3} , tiếp xúc với điện cực kim loại bên trên và tạo thành tiếp giáp p-n với vùng n-type bên dưới. Vùng này đóng vai trò thu nhận các lỗ (hole) được tạo ra từ hiện tượng quang điện. Vùng Cathode, được pha tạp n-type

nồng độ cao (n^+) với mật độ 5×10^{19} cm^{-3}. Ở giữa Anode và Cathode là vùng hấp thụ nhạy sáng, được pha tạp nhẹ theo kiểu p-type (p^-) với mật độ 5×10^{16} cm^3 , nơi xảy ra quá trình tách cặp electron-hole khi ánh sáng chiếu vào. Đây chính là vùng suy giảm (depletion region) của photodiode, nơi chuyển đổi tín hiệu ánh sáng thành dòng điện.



Hình 3: Đặc tuyến truyền I_D-V_G của NMOSFET trên nền 4H-SiC với (a) sự thay đổi điện áp Drain V_D và (b) sự thay đổi nồng độ pha tạp n-type của vùng Source-Drain

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

A. Đặc tuyến truyền I_D-V_G của N-MOSFET trên 4H-SiC

Đặc trưng trưng I_D - V_G của N-MOSFET khi giữ điện áp cực Drain V_D = 0,5V được chỉ ra trong Hình 3a. Điện áp ngưỡng để MOSFET chuyển từ trạng thái ngắt sang trạng thái dẫn là khoảng 2,55 V, hợp lý về mặt lý thuyết và thực nghiệm.

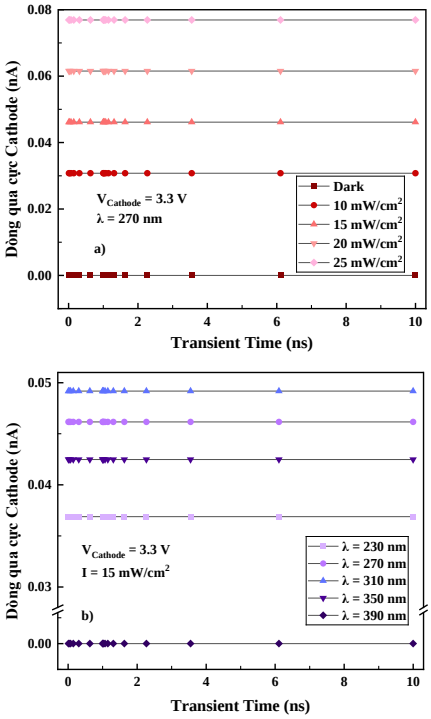
Trong mô phỏng NMOSFET nền 4H-SiC bằng Silvaco TCAD, đặc tuyến truyền I_D-V_G cho thấy điện áp ngưỡng $V_{th} \approx 2{,}55$ V. Tại V_D = 0,5 V, dòng I_D tăng từ 6×10^{-12} A (V_G = 3 V) lên $6{,}45\times10^{-6}$A (V_G = 5 V), với hệ số truyền dẫn cực đại $g_m \approx 4{,}7\times10^{-6}$ A/V. Khi V_D = 2 V, dòng I_D đạt $1{,}07\times10^{-5}$ A tại V_G = 5 V, đồng thời g_m tăng lên khoảng $1{,}2\times10^{-5}$ A/V. So sánh với MOSFET nền Si cho thấy I_D và g_m của Si cao hơn ở cùng mức V_G - V_{th} nhờ độ linh động kênh tốt hơn, nhưng SiC vượt trội về dòng rò thấp, khả năng chịu điện áp và nhiệt độ cao. Trong kiến trúc pixel cảm biến ảnh CMOS, các NMOSFET này đóng vai trò reset, transfer gate, source follower và row select; do đó việc sử dụng 4H-SiC NMOSFET hứa hẹn giúp giảm dòng tối và nâng cao độ tin cậy của cảm biến trong các điều kiện khắc nghiệt.

Kết quả mô phỏng đặc tuyến truyền đạt I_D-V_G của cấu trúc N-MOSFET với ba mức nồng độ pha tạp kênh dẫn n-type (5×10^{17}, 5×10^{18} và 5×10^{19} cm^{-3}) được thể hiện trong Hình 3b. So sánh ba mức nồng độ kênh dẫn cho thấy sự khác biệt đáng kể ở vùng lân cận điện áp ngưỡng. Cụ thể, với mức pha tạp cao (5×10^{19} cm^{-3}), dòng dẫn I_D bắt đầu tăng sớm và có giá trị lớn hơn so với trường hợp pha tạp thấp (5×10^{17} cm^{-3}). Điều này phù hợp với cơ chế vật lý: nồng độ tạp chất kênh cao giúp hình thành lớp nghịch đảo dễ dàng hơn, từ đó làm giảm điện áp ngưỡng và cải thiện khả năng dẫn. Trong vùng bão hòa (V_G > 3,5 V), cả ba trường hợp đều cho dòng dẫn đạt cỡ microampere (10^{-6} A). Sự khác biệt về giá trị I_D giữa các mẫu ở vùng này là không đáng kể, chứng tỏ ảnh hưởng của nồng độ kênh chủ yếu thể hiện ở đặc tính bật/tắt và điện áp ngưỡng, trong khi ở vùng dẫn mạnh, thiết bị hoạt động gần như tương tự nhau. Kết quả này chỉ ra rằng việc điều chỉnh nồng độ pha tạp kênh dẫn có vai trò quan trọng trong việc tối ưu điện áp ngưỡng và đặc tính dẫn của MOSFET trên nền 4H-SiC. Pha tạp cao giúp giảm V_{th} và cải thiện khả năng chuyển mạch, trong khi pha tạp thấp có thể thích hợp cho các ứng dụng yêu cầu điện áp ngưỡng cao hơn nhằm hạn chế dòng rò.

B. Ảnh hưởng của cường độ và bước sóng chiếu sáng đến dòng cathode của PIN photodiode trên 4H-SiC

Hình 4 trình bày sự phụ thuộc của dòng Cathode theo thời gian của PIN photodiode trên 4H-SiC ở điện áp phân cực $V_{Cathode}$ = 3,3 V. Kết quả cho thấy dòng tối (dark current) gần như bằng không, trong khi dòng photocurrent tăng tỷ lệ thuận với cường độ chiếu sáng: từ khoảng 0,03 nA tại 10 mW/cm² lên đến xấp xỉ 0,08 nA tại 25 mW/cm² ở bước sóng λ = 270 nm. Điều này chứng tỏ thiết bị có khả năng đáp ứng tốt với sự thay đổi của cường độ ánh sáng. Bên cạnh đó, khi khảo sát ở cùng một cường độ chiếu sáng 15 mW/cm², dòng photocurrent đạt giá trị lớn nhất tại vùng tử ngoại ngắn (230-270 nm) và

giảm dần khi bước sóng tăng lên 390 nm, cho thấy photodiode có độ nhạy cao trong vùng tử ngoại và đặc trưng quang phổ rõ rệt. Ngoài ra, kết quả cho thấy dòng photocurrent duy trì ổn định theo thời gian trong khoảng khảo sát 0-10 ns, phản ánh khả năng đáp ứng nhanh và ổn định của thiết bị.



Hình 4: Đặc tuyến dòng Cathode theo thời gian của PIN photodiode trên 4H-SiC tại $V_{Cathode}$ = 3.3 V: (a) với các cường độ chiếu sáng khác nhau ở λ = 270 nm và (b) với các bước sóng khác nhau tại cường độ 15 mW/cm²

KẾT LUẬN

Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã mô phỏng bằng Silvaco TCAD cấu trúc và đặc tính điện - quang của 4H-SiC NMOSFET và 4H-SiC PIN photodiode. Kết quả cho thấy NMOSFET có điện áp ngưỡng $V_{th} \approx 2{,}55$ V, dòng dẫn và hệ số truyền dẫn tăng rõ rệt khi V_D tăng, đồng thời nồng độ pha tạp ảnh hưởng mạnh đến giá trị V_{th} và đặc tính bật/tắt. Photodiode thể hiện dòng tối rất thấp, photocurrent tăng tuyến tính với cường độ chiếu sáng, độ nhạy cao ở vùng tử ngoại ngắn (230-270 nm) và ổn định theo thời gian khảo sát. Những kết quả này khẳng định tiềm năng ứng dụng của vật liệu 4H-SiC trong thiết kế cảm biến ảnh CMOS có độ tin cậy cao và thích hợp cho môi trường khắc nghiệt.

Tài liệu tham khảo

1. K.K. Lee, T. Ohshima, and H. Itoh, IEEE Trans. Nucl. Sci., 50, 1, 194-200, (2003).
2. A.L. Barry, B. Lehmann, D. Fritsch, and D. Braunig, IEEE Trans. Nucl. Sci., 38, 6, 1111-1115, (1991).
3. C.A. Klein, J. Appl. Phys., 39, 4, 2029-2038, (1968).
4. S. Kuroki, H. Nagatsuma, M. de Silva, S. Ishikawa, T. Maeda, H. Sezaki, T. Kikkawa, T. Makino, T. Ohshima, M. Östling, and C. M. Zetterling, Mater. Sci. Forum, 858, 864-867, (2016).
5. Tsutsumi, M.,Meguro, T.,Takeyama,A.,Ohshima, T., Tanaka, Y., & Kuroki, S.-I. IEEE Electron Device Letters,44(1),100-103 (2023).
6. S. Hou, M. Shakir, P.-E. Hellstrom, B. G. Malm, C.-M. Zetterling, and M. Ostling, IEEE J. Electron Devices Soc., 8, 116-121, (2020).
7. S.G. Sridhara, R. P. Devaty, and W. J. Choyke, J. Appl. Phys., 84, 5, 2963-2964, (1998).

TÍNH CHẤT HỘI TỤ CÁC ĐẠI LƯỢNG CƠ BẢN CỦA BÁN DẪN Bi_2O_2Te: DFT+*U*+*V*

Hồ Minh Hiếu[1], Nguyễn Văn Hiệp[1], Nguyễn Danh Vương[1], Nguyễn Anh Sơn[2], Trần Văn Quảng[1,*]

[1]Khoa Điện tử viễn thông, Trường Đại học Công nghệ, Đại học Quốc gia Hà Nội, Số 144 Xuân Thủy, Cầu Giấy, Hà Nội
[2]Viện Đo lường Việt Nam, Số 8 Hoàng Quốc Việt, Nghĩa Đô, Hà Nội

*Email: tranquang@vnu.edu.vn

Tóm tắt:

Bi_2O_2Te là bán dẫn triển vọng trong nhiều ứng dụng trong công nghệ điện tử và nhiệt điện nhờ độ ổn định cao, độ linh động hạt tải lớn và độ dẫn nhiệt mạng thấp đi kèm hệ số Seebeck cao. Mô tả chính xác cấu trúc điện tử của vật liệu này đóng vai trò quan trọng và đòi hỏi những tính toán lượng tử phức tạp, với các bổ chính bậc cao. Trong báo cáo này, chúng tôi kể đến các tương tác bậc cao: tương tác tại nút (on site - U), liên nút (inter site - V) trong khuôn khổ lý thuyết phiếm hàm mật độ và có kể đến tương tác spin quỹ đạo (SOC) để khảo sát ảnh hưởng của loại ô cơ sở đến tính chất hội tụ của năng lượng và độ rộng vùng cấm của Bi_2O_2Te. Kết quả phân tích đường cong năng lượng theo bán kính giới hạn d_{ij} cho thấy sự tương đồng cao giữa hai loại ô cơ sở và hội tụ nhanh khi chỉ xét tương tác gần. Mặc dù các tương tác xa không làm thay đổi đáng kể năng lượng trên một nguyên tử nhưng vẫn gây ảnh hưởng nhẹ đến độ rộng vùng cấm. Tuy nhiên, giá trị vùng cấm thu được từ hai ô cơ sở vẫn gần như trùng khớp. Điều này khẳng định rằng việc lựa chọn ô nguyên tố hay quy ước không ảnh hưởng đáng kể đến độ chính xác của năng lượng và độ rộng vùng cấm khi sử dụng phương pháp DFT+*U*+*V* có kể đến SOC.

Từ khóa: Lý thuyết phiếm hàm mật độ, DFT+*U*+*V*, Bi_2O_2Te, Bismuth Oxytelluride.

GIỚI THIỆU

Bi_2O_2Te là một vật liệu bán dẫn lớp hai chiều không van der Waals (nvdW) mới nổi, có cấu trúc $[Bi_2O_2]^{2+}$ xen kẽ với lớp $[Te]^{2-}$, mang lại độ bền cơ học cao và ổn định môi trường vượt trội [1-3]. Vật liệu này có vùng cấm hẹp, tính dẫn điện cao và hệ số công suất nhiệt điện đáng kể, rất hứa hẹn cho ứng dụng nhiệt điện hiệu suất cao. Ngoài ra, Bi_2O_2Te còn có độ linh động hạt tải cao (hơn 303 $cm^2/V{\cdot}s$ tại nhiệt độ phòng) trong các tấm mỏng, và tính bền nhiệt, phù hợp cho linh kiện quang điện và thiết bị hiệu suất cao thế hệ mới [1,2,4-8].

Tuy nhiên, các tính chất điện tử cơ bản của Bi_2O_2Te (như vùng cấm, độ linh động, hệ số vận chuyển) khi dự đoán bằng lý thuyết phiếm hàm mật độ (DFT) cho các kết quả rất khác nhau tùy theo phương pháp tính toán. Phương pháp DFT thông thường (LDA/GGA) thường cho dự báo sai lệch về độ rộng vùng cấm (E_g). Vấn đề này là do hạn chế trong xử lý năng lượng trao đổi - tương quan, đặc biệt với các hệ có tương tác tự thân mạnh (self-interaction error) [9, 10]. Thật vậy, DFT-GGA dự đoán bán dẫn Bi_2O_2Te có vùng cấm âm, trái ngược với giá trị dương quan sát được bằng thực nghiệm (khoảng 0,23 eV) [3, 9]. Mặc dù đã có những cải tiến sử dụng các phương pháp cao cấp như hybrid functional (HSE), mBJ, HSE06 screened hybrid functional, Tran-Blaha modified Becke Johnson (TB-mBJ-GGA), hay GW nhằm hiệu chỉnh vấn đề này, kết quả thu được vẫn phân tán: E_g được báo cáo dao động từ 0,13 eV đến 0,34 eV tùy theo phương pháp [10-14]. Sự khác biệt lớn này đặt ra nhu cầu về một phương pháp DFT chính xác hơn nhưng vẫn khả thi về tính toán để mô tả đúng cấu trúc điện tử của Bi_2O_2Te.

Trong số các tiếp cận cải thiện DFT, phương pháp DFT+*U* (Hubbard *U* tự hợp) đã được sử dụng để xử lý tương tác Coulomb cục bộ, khắc phục phần nào lỗi tự tương tác đối với các trạng thái điện tử cục bộ [15]. Tuy nhiên, khi hiện tượng lai hóa quỹ đạo giữa các nguyên tử lân cận đóng vai trò quan trọng, chỉ tương tác on-site *U* thôi là chưa đủ. Điều này đặc biệt đúng với các vật liệu có liên kết cộng hóa trị phân cực mạnh như Bi_2O_2Te, nơi có sự lai hoá - phủ giữa orbital Bi, O và Te. Thêm vào đó, với các nguyên tố nặng như Bi và Te, tương tác spin - quỹ đạo (SOC) đóng vai trò quan trọng: SOC thường làm thay đổi vị trí các dải năng lượng, thu hẹp vùng cấm. Để khắc phục những hạn chế này, một mở rộng của phương pháp Hubbard tự hợp gọi là DFT+*U*+*V* có kể đến SOC đã được đề xuất, bổ sung cả các tương tác Coulomb tại nút *U* (on-site U), giữa các nút (inter-site V) và liên kết spin - quỹ đạo với chi phí tính toán xấp xỉ DFT thông thường [16]. Phương pháp DFT+*U*+*V* có kể đến cho phép xác định đồng thời *U* và V một cách tự hợp, và đã chứng tỏ tái tạo độ rộng vùng cấm phù hợp hơn với

thực nghiệm trong nhiều hệ vật liệu khác nhau. Do vậy, để mô tả chính xác trạng thái điện tử của Bi_2O_2Te, cần kết hợp đồng thời hiệu chỉnh U, V và kể đến SOC trong tính toán. Ngoài ra, việc lựa chọn ô cơ sở, bán kính giới hạn tương tác Hubbard liên nút (d_{ij}) cũng có thể làm tăng thêm tài nguyên và thay đổi kết quả tính toán.

Trong nghiên cứu này, chúng tôi áp dụng phương pháp DFT+*U*+*V* có xét đến SOC để khảo sát sự biến đổi năng lượng và độ rộng vùng cấm khi thay đổi bán kính cắt của tương tác Hubbard. Hai nội dung chính được phân tích: (i) so sánh ảnh hưởng của hai loại ô cơ sở - ô đơn vị nguyên tố và ô quy ước - đến kết quả tính toán; (ii) đánh giá sự phụ thuộc của năng lượng và vùng cấm vào bán kính tương tác d_{ij}. Mục tiêu là xác định đồng thời kiểu ô cơ sở và bán kính tương tác tối ưu, đảm bảo kết quả chính xác, phản ánh đúng các tương tác quan trọng trong vật liệu, đồng thời giảm chi phí tính toán. Kết quả thu được sẽ chỉ ra mức độ khác biệt giữa hai kiểu ô cơ sở, vai trò tương đối của các tương tác gần và xa trong việc mở vùng cấm, cũng như tầm quan trọng của tương tác liên-site đối với hiệu chỉnh cấu trúc vùng năng lượng của Bi_2O_2Te.

PHƯƠNG PHÁP TÍNH TOÁN

Trong nghiên cứu này, chúng tôi thực hiện tính toán phiếm hàm mật độ có bổ sung tương tác tại nút *U* (on-site U), liên nút (inter-site V) tự hợp kiểu ACBN0, có xét spin-orbit coupling và cấu hình spin không song song (spin non-collinear), để cho mô tả chính xác hơn về tính chất điện tử của bán dẫn lớp nvdW Bi_2O_2Te.

Tổng năng lượng mean-field được tách thành các thành phần on-site (U) và inter-site (V), collinear và non-collinear [16]:

$$\begin{aligned} E_{\mathrm{MF}} &= E_U^{\mathrm{c}} + E_U^{\mathrm{nc}} + E_V^{\mathrm{c}} + E_V^{\mathrm{nc}} \\ &= \sum_I \left(E_{U_I}^{\mathrm{c}} + E_{U_I}^{\mathrm{nc}} \right) + \sum_{\langle I,J \rangle} \left(E_{V_{IJ}}^{\mathrm{c}} + E_{V_{IJ}}^{\mathrm{nc}} \right) \end{aligned} \quad (1)$$

với: $E_U^{\mathrm{c/nc}}$ phần on-site do Coulomb *U* (c: collinear, nc: non-collinear), $E_V^{\mathrm{c/nc}}$ là phần inter-site do Coulomb V.

Phương trình (1) xác định rõ vai trò của *U* và V dưới hai cấu hình spin song song (collinear) và không song song (non-collinear). Các mức chiếm dụng $n_{ij,\sigma\sigma'}^{IJ}$ được xác định qua phép chiếu sóng hàm phẳng lên orbital nguyên tử để lượng hoá chính xác bốn hạng tử trong (1) [16]:

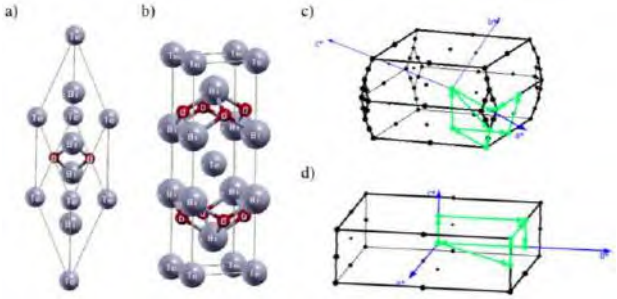
$$n_{ij,\sigma\sigma'}^{IJ} = \sum_{mk} w_{mk} f_{mk} \left\langle \psi_{mk}^{\sigma} \middle| \phi_i^{I\sigma} \right\rangle \left\langle \phi_j^{J\sigma'} \middle| \psi_{mk}^{\sigma'} \right\rangle \quad (2)$$

với: ψ_{mk}^{σ} là hàm Bloch (band m, điểm k), f_{mk} số chiếm Fermi-Dirac và w_{mk} là trọng số tích phân trong không gian k.

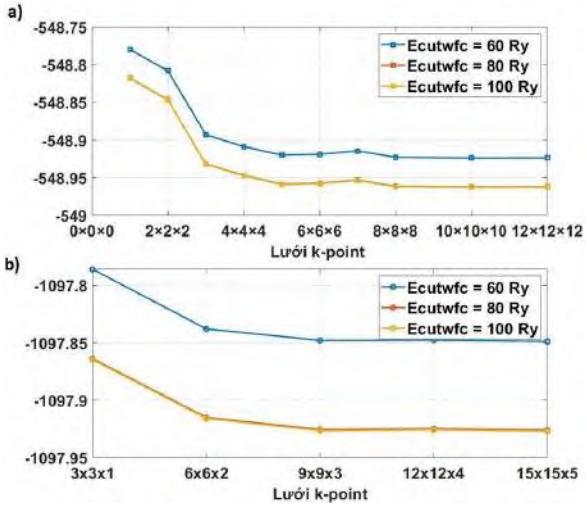
Quy trình tự hợp (SCF - self consistent field) cập nhật ma trận mật độ sàng lọc P (renormalized occupation matrix) để tính U, J ,V và thay giá trị này vào (7),(8),(9) để tối ưu lại P cho tới khi $\left|U^{(n)} - U^{(n-1)}\right|$, $\left|V^{(n)} - V^{(n-1)}\right|$, $\left|J^{(n)} - J^{(n-1)}\right| <$ criterion (10^{-4} eV) [16].

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Bi_2O_2Te có cấu trúc tinh thể là tứ giác và thuộc về nhóm không gian I4/mmm. Cấu trúc tinh thể cho hai loại ô mạng là ô nguyên tố và ô quy ước cùng với vùng brillouin dùng để tính toán cấu trúc vùng năng lượng được thể hiện trong Hình 1.



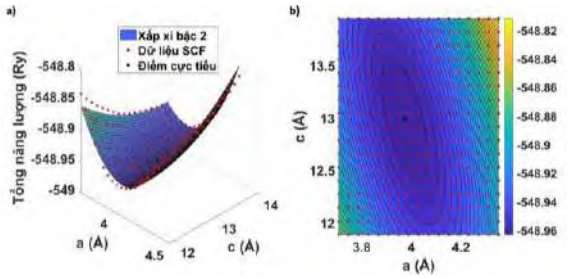
Hình 1. Cấu trúc ô mạng và vùng Brillouin của Bi_2O_2Te: (a) ô cơ sở nguyên tố; (b) ô cơ sở quy ước; (c) và (d) là các vùng Brillouin tương ứng



Hình 2. Sự phụ thuộc của tổng năng lượng vào lưới k-point đối với (a) ô nguyên tố (primitive cell) và (b) ô quy ước (conventional cell) tại các giá trị Ecutwfc khác nhau

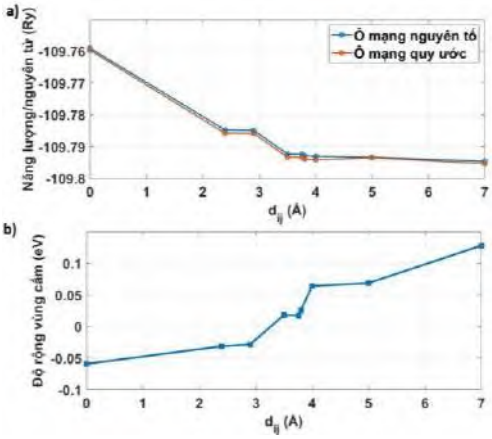
Để bảo đảm độ tin cậy của mô phỏng DFT+*U*+*V* có kể đến SOC, cần khảo sát sự hội tụ của tổng năng lượng theo hai tham số quan trọng: năng lượng cắt sóng phẳng (Ecutwfc) và mật độ lưới k-point. Kết quả được trình bày trong Hình 2 cho cả ô nguyên tố và ô quy ước với các giá trị Ecutwfc = 60, 80 và 100 Ry. Khi tăng Ecutwfc hoặc làm dày lưới k-point, tổng năng lượng nhanh chóng tiến tới giá trị ổn định. Trong cả hai loại ô mạng, Ecutwfc = 80 Ry đã cho kết quả gần tương đương Ecutwfc = 100 Ry. Đối với ô nguyên tố, Ecutwfc = 80 Ry cho phép đạt năng lượng −548,957 Ry tại lưới 6×6×6 sai khác cỡ 0,005 Ry so với −548,962 Ry ở lưới 12×12×12; tương tự, ở ô quy ước, năng lượng −1097,926 Ry tại lưới 9×9×3 trùng khớp với giá trị của lưới 15×15×5. Do đó, lựa chọn Ecutwfc = 80 Ry cùng lưới 6×6×6 cho ô nguyên tố và 9×9×3 cho ô quy ước vừa bảo đảm độ hội tụ của tổng năng lượng vừa tối ưu hóa chi phí tính toán.

Trước tiên, cấu trúc được tối ưu bằng GGA+*U*+*V* không kể đến SOC để xác định các hằng số mạng ban đầu là a_0 và c_0. Từ các giá trị này, chúng tôi đồng thời biến thiên a và c trong khoảng ±8 % và thực hiện các phép tính GGA+*U*+*V* có kể đến SOC để thu thập tập dữ liệu tổng năng lượng. Trong phạm vi khảo sát hẹp, bề mặt E(a,c) có thể được mô tả bởi hàm bậc hai (paraboloid), cho phép nội suy vị trí cực tiểu và đây chính là bộ hằng số mạng tối ưu của Bi_2O_2Te trong khuôn khổ tính toán GGA+*U*+*V* có kể đến SOC.



Hình 3. Bề mặt tổng năng lượng E(a,c) của Bi_2O_2Te được xây dựng từ các điểm SCF rời rạc: (a) biểu diễn ba chiều cùng bề mặt nội suy bằng hàm bậc hai; (b) các đường đồng mức tương ứng trên mặt phẳng (a, c). Vị trí cực tiểu năng lượng được đánh dấu bằng hình tròn đen trong hình (a) và dấu chéo đen trong hình (b)

Hình 3(a) minh họa bề mặt tổng năng lượng của hệ Bi_2O_2Te dưới dạng hàm của hai hằng số mạng a và c, được xây dựng từ dữ liệu tính toán SCF (các điểm đỏ) thông qua phép nội suy bậc hai. Bề mặt nội suy thu được có hệ số xác định R2 = 0,981 và sai số bình phương trung bình căn bậc hai RMSE = 0,004, cho thấy độ khớp rất tốt giữa mô hình và dữ liệu tính toán. Hình 3(b) trình bày các đường đồng mức tương ứng với bề mặt năng lượng trên. Các đường đồng mức thể hiện xu hướng tăng dần của năng lượng khi dịch chuyển ra xa điểm cực tiểu. Giá trị tối ưu của hằng số mạng được xác định tại a_{opt} = 3,949 Å và c_{opt} = 12,918 Å với năng lượng Emin = -548,963 Ry. Từ thời điểm này, toàn bộ các phép tính tiếp theo trong nghiên cứu đều sử dụng bộ hằng số mạng tối ưu a_{opt} và c_{opt} nêu trên làm cấu trúc chuẩn.



Hình 4. (a) So sánh năng lượng trên mỗi nguyên tử giữa ô nguyên tố và ô quy ước theo d_{ij} và (b) Độ rộng vùng cấm của ô quy ước phụ thuộc d_{ij}

Hình 4(a) minh họa ảnh hưởng của bán kính giới hạn tương tác Hubbard đến năng lượng trên một nguyên tử đối với hai mô tả ô mạng (nguyên tố và quy ước). Quan sát hình vẽ cho thấy hai đường năng lượng trên một nguyên tử tính từ ô mạng nguyên tố và ô mạng quy ước gần như trùng khớp với độ lệch tối đa chỉ khoảng 0,002 Ry. Điều này khẳng định rằng, khi cùng một giá trị d_{ij} được dùng, lựa chọn ô mạng (nguyên tố hay quy ước) hầu như không ảnh hưởng tới kết quả năng lượng. Cả hai đường cong đạt trạng thái gần bão hòa khi d_{ij} > 3,5 Å; việc tăng thêm d_{ij} chỉ làm tổng năng lượng thay đổi rất nhỏ, chứng tỏ các tương tác càng xa càng đóng góp ít vào năng lượng liên kết. Hình 4(b) thể hiện sự phụ thuộc của độ rộng vùng cấm vào bán kính giới hạn tương tác trong trường hợp sử dụng ô quy ước. Ngược lại với xu hướng năng lượng, Hình 4(b) cho thấy độ rộng vùng cấm (E_g) vẫn tăng đều theo d_{ij} và đạt 0,136 eV tại d_{ij} = 7 Å. Giá trị này nhất quán với tính toán sX-LDA-SOC (E_g = 0,13 eV) và tiệm cận kết quả thực nghiệm (E_g = 0,23 eV), đồng thời phù hợp với dữ liệu đã báo cáo cho ô mạng nguyên tố trong nghiên cứu trước [3, 13]. Như vậy, các tương tác tầm xa tuy ít ảnh hưởng tới năng lượng liên kết, nhưng vẫn điều chỉnh đáng kể độ rộng vùng cấm.

Từ các phân tích trên, chúng tôi đề xuất bán kính giới hạn tương tác d_{ij} = 7 Å, giá trị này vừa bảo đảm hội tụ năng lượng tốt, vừa mô tả chính xác bandgap, phù hợp với các phương pháp tính chi tiết hơn và với thực nghiệm.

KẾT LUẬN

Với việc tính đến đầy đủ các tương tác tại nút U (on-site) và liên nút V (inter-site) trong mô hình DFT+*U*+*V* có kể đến SOC, nghiên cứu đã chứng minh rằng cả hai kiểu ô cơ sở là ô đơn vị nguyên tố và ô quy ước đều cho kết quả về mặt năng lượng và độ rộng vùng cấm là như nhau, điều này cho thấy phép tính tiến không ảnh hưởng tới cách tính kết cặp tương tác. Bên cạnh đó, giá trị năng lượng trên mỗi nguyên tử nhanh chóng hội tụ khi bán kính giới hạn tương tác chỉ bao gồm các tương tác liền kề. Trong khi đó, mức độ đóng góp về mặt năng lượng giảm dần theo khoảng cách, các tương tác càng xa càng đóng góp ít nhưng vẫn có thể làm lệch nhẹ độ rộng vùng cấm. Vì vậy, chọn ô cơ sở nhỏ hơn không làm giảm độ chính xác mà còn tiết kiệm đáng kể chi phí tính toán trong khảo sát Bi_2O_2Te và các vật liệu lớp n-vdW tương tự nói chung. Thêm nữa, phương pháp DFT+*U*+*V* kết hợp SOC đã chứng tỏ khả năng hiệu quả trong khắc phục sai lệch tự tương tác và dự đoán vùng cấm tương đối chính xác so với thực nghiệm và các các phương pháp tiên tiến khác, gợi mở một phương pháp tin cậy cho các mô phỏng nhiệt - điện tử cũng như thiết kế linh kiện điện tử dựa trên Bi_2O_2Te trong tương lai.

Tài liệu tham khảo

1. M.T. Hossain, T. Jena, P.K. Giri, Small Struct. 5 (2024).
2. F. Wang, S. Yang, J. Wu, X. Hu, Y. Li, H. Li, X. Liu, J. Luo, T. Zhai, InfoMat 3, 1251 (2021).
3. S.D.N. Luu, P. Vaqueiro, J. Solid State Chem. 226, 219 (2015).
4. W. Ai, J. Chen, X. Dong, Z. Gao, Y. He, Z. Liu, H. Fu, F. Luo, J. Wu, Nano Lett. 22, 7659 (2022).
5. P. Tian, H. Wu, L. Tang, J. Xiang, R. Ji, P. Lau, K.S. Teng, W. Guo, Y. Yao, J. Mater. Chem. C, 1 (2021).
6. P.C. Kumar, S. Senapati, D. Pradhan, J. Kumar, R. Naik, J. Alloys Compd. 968, 172166 (2023).
7. S. Yang, S. Jiao, Y. Nie, Y. Zhao, S. Gao, D. Wang, J. Wang, Mater. Horizons 12, 1710 (2024).
8. Z. Wang, L. Liu, P. Li, A. Nie, K. Zhai, J. Xiang, C. Mu, F. Wen, B. Wang, T. Xue, Z. Liu, Small 20, 1 (2024).
9. T. Van Quang, C.D. Trinh, Int. J. Comput. Mater. Sci. Eng. 13, 1 (2024).
10. M. Wu, X.C. Zeng, Nano Lett. 17, 6309 (2017).
11. T. Van Quang, M. Kim, J. Appl. Phys. 122 (2017).
12. C. Wang, G. Ding, X. Wu, S. Wei, G. Gao, New J. Phys. 20 (2018).
13. Q. Wei, C. Lin, Y. Li, X. Zhang, Q. Zhang, Q. Shen, Y. Cheng, W. Huang, J. Appl. Phys. 124 (2018).
14. S.V. Eremeev, Y.M. Koroteev, E. V. Chulkov, Phys. Rev. B 100, 115417 (2019).
15. L.A. Agapito, S. Curtarolo, M.B. Nardelli, Phys. Rev. X 5, 1 (2015).
16. W. Yang, Y.W. Son, Phys. Rev. B 110 (2024).

GIỚI HẠN TƯƠNG TÁC BẬC CAO TRONG BÁN DẪN Bi_2O_2Te: NGUYÊN LÝ TÍNH TOÁN ĐẦU TIÊN

Hồ Minh Hiếu[1], Nguyễn Văn Hiệp[1], Nguyễn Danh Vương[1], Nguyễn Anh Sơn[2], Trần Văn Quảng[1,*]

[1]Khoa Điện tử viễn thông, Trường Đại học Công nghệ, Đại học Quốc gia Hà Nội, Số 144 Xuân Thủy, Cầu Giấy, Hà Nội
[2]Viện Đo lường Việt Nam, Số 8 Hoàng Quốc Việt, Nghĩa Đô, Hà Nội

*Email: tranquang@vnu.edu.vn

Tóm tắt:

Bi_2O_2Te là bán dẫn tiềm năng cho các ứng dụng nhiệt điện và điện tử. Tính chất của nó có thể được dự đoán nhờ và các tính toán sử dụng lý thuyết phiếm hàm mật độ (DFT). Việc tính toán và dự đoán chính xác các trạng thái cơ bản của nó do đó đóng vai trò quan trọng. Trong nghiên cứu này, chúng tôi sử dụng lý thuyết phiếm hàm mật độ với các phiếm hàm nâng cao, kể đến tương tác tại nút (on site - U) và tương tác liên nút (inter site - V) có tính đến tương tác spin - quỹ đạo (SOC) để khảo sát sự biến đổi năng lượng khi thay đổi bán kính giới hạn tương tác d_{ij} từ 0 đến 10 Å cho Bi_2O_2Te, đặc trưng cho số cặp tương tác được kể đến. Thời gian tính toán tự hợp (self-consistent field) tăng theo hàm số mũ theo d_{ij} cho thấy chi phí tính toán tăng mạnh. Tuy nhiên, việc chỉ xét các tương tác gần đã cung cấp đầy đủ thông tin về mặt năng lượng và việc bỏ qua các tương tác xa hơn không làm thay đổi đáng kể các giá trị đó. Kết quả này cho thấy giá trị d_{ij} đóng vai trò quan trọng để thực hiện các nghiên cứu tiếp theo.

Từ khóa: Bismuth Oxytelluride, Bi_2O_2Te, Lý thuyết phiếm hàm mật độ, DFT+*U*+*V*.

GIỚI THIỆU

Gần đây, vật liệu hai chiều không thuộc nhóm van der Waals (non-van der Waals, nvdW) được nhiều nhà khoa học quan tâm vì có thể khắc phục nhược điểm của vật liệu van der Waals (vdW) như kém ổn định trong môi trường và hiệu suất thấp [1]. Một đại diện tiêu biểu là bismuth oxytelluride (Bi_2O_2Te) thuộc họ Bi_2O_2X (X = S, Se, Te). Vật liệu này có cấu trúc lớp liên kết ion/cộng hóa trị rất bền, khác với lực vdW yếu ở nhiều vật liệu 2D khác. Không giống như các vật 2D vdW có thể dễ tách lớp nhờ khe vdW, các lớp nguyên tử của Bi_2O_2Te liên kết chặt chẽ, khó phân tách và mang đến độ ổn định cao. Nhờ vậy, vật liệu này có thể tồn tại lâu dài và phù hợp cho các ứng dụng nano điện tử, quang điện tử. Bi_2O_2Te cũng có độ dẫn nhiệt mạng thấp và độ linh động hạt tải cao ở nhiệt độ thấp, rất hứa hẹn cho các thiết bị nhiệt điện hiệu suất cao [2]. Tuy nhiên, so với Bi_2O_2Se hay Bi_2O_2S, Bi_2O_2Te vẫn còn tương đối ít được nghiên cứu về mặt cấu trúc điện tử, cơ chế tương tác nội tại, cũng như mối liên hệ giữa cấu trúc vi mô và năng lượng hệ.

Trong bối cảnh đó, việc sử dụng các phương pháp tính toán lý thuyết tiên tiến để hiểu rõ hơn về trạng thái cơ bản và các đặc tính vật lý điện tử của Bi_2O_2Te không chỉ mang ý nghĩa học thuật mà còn là nền tảng thiết yếu cho định hướng phát triển ứng dụng. Một trong những phương pháp tính toán chính xác, hiệu quả cao là lý thuyết phiếm hàm mật độ (Density Functional Theory - DFT). Phương pháp này từ lâu đã được công nhận là phương pháp đáng tin cậy trong việc khảo sát cấu trúc điện tử của vật liệu nói chung và các chất bán dẫn nói riêng. Tuy nhiên, khi áp dụng cho các hệ vật liệu chứa nguyên tố nặng như Bi và Te - nơi tương tác spin-quỹ đạo (SOC) đóng vai trò đáng kể thì việc sử dụng các phiếm hàm với các gần đúng tiêu chuẩn như GGA hoặc LDA thường chưa đủ độ chính xác mong muốn [3-5]. Do đó, các nghiên cứu hiện nay ngày càng ưu tiên sử dụng các phiếm hàm tiên tiến. Một trong những phương pháp như vậy là các phiếm hàm sử dụng mô hình Hubbard mở rộng mô tả tương tác tại nút Hubbard U và liên nút Hubbard V để mô tả chính xác hơn các tương tác nội tại trong hệ [6-8], gọi là DFT+*U*+*V*. Tương tác Coulomb giữa các site lân cận, đóng vai trò đặc biệt quan trọng trong mô hình Hubbard mở rộng, giúp phản ánh trung thực hơn bản chất tương quan điện tử trong các vật liệu thực. Không giống như tương tác tại cùng một site (U), vốn chỉ mô tả lực đẩy giữa hai electron khi chúng đồng thời chiếm một vị trí, tương tác V thể hiện lực đẩy giữa các electron nằm ở hai site kế cận, từ đó làm xuất hiện các hiệu ứng phi địa phương (non-local correlations). Sự hiện diện của V có thể dẫn đến những dự đoán về tính chất mới quan trọng như trạng thái trật tự điện tích (Charge Density Wave - CDW), trong đó điện tử tự sắp xếp theo chu kỳ để giảm thiểu năng lượng tương tác, V cũng làm phong phú sơ đồ pha của hệ, gây ra hoặc cạnh tranh với các pha như siêu dẫn, trật tự liên kết (bond-order wave) hoặc hiện tượng phân tách pha.

Do đó, nghiên cứu này tập trung khảo sát sự biến thiên năng lượng của bán dẫn Bi_2O_2Te khi mở rộng dần các bậc tương tác liên nút V. Mục tiêu là xác định mức độ hội tụ năng lượng và khả năng rút gọn phạm vi tương tác mà vẫn đảm bảo độ chính xác. Kết quả thu được không chỉ giúp tối ưu cấu hình tính toán cho Bi_2O_2Te, mà còn đề xuất một phương pháp tổng quát có thể áp dụng cho nhiều hệ vật liệu, đặc biệt là các chất bán dẫn.

PHƯƠNG PHÁP TÍNH TOÁN

Trong nghiên cứu này, các tính toán điện tử được thực hiện trong khuôn khổ lý thuyết hàm mật độ, một phương pháp phổ biến và hiệu quả để mô tả trạng thái cơ bản của hệ nhiều electron, trong đó mật độ điện tử được sử dụng thay cho hàm sóng nhiều hạt như cách tiếp cận thông thường. Tổng năng lượng của hệ được xác định theo biểu thức chuẩn của Kohn-Sham [17-19] :

$$E[\rho] = T_s[\rho] + E_{\text{ext}}[\rho] + E_{\text{Hartree}}[\rho] + E_{\text{xc}}[\rho] + E_{\text{ion-ion}} \quad (1)$$

trong đó: $T_S[\rho]$ là năng lượng động học của hệ electron không tương tác, $E_{\text{ext}}[\rho]$ là năng lượng tương tác giữa electron và thế ngoài do ion tạo ra, $E_{\text{Hartree}}[\rho]$ là năng lượng tương tác Coulomb cổ điển giữa các electron, $E_{\text{xc}}[\rho]$ là năng lượng trao đổi và tương quan lượng tử giữa các electron. Năng lượng hiệu chỉnh Hubbard áp dụng cho các orbital cục bộ và được cộng thêm vào năng lượng toàn phần theo công thức [17]:

$$E_{U_I} = \frac{\mathcal{U}_I - \mathcal{J}_I}{2}\left[\sum_{i,\sigma} n_{i\sigma}^{I} - \sum_{ij,\sigma\sigma'} n_{ij}^{II\sigma\sigma'} n_{ji}^{II\sigma'\sigma}\right] \quad (2)$$

$$E_{V_{IJ}} = -\frac{V_{IJ}}{2}\sum_{ij,\sigma\sigma'} n_{ij}^{IJ\sigma\sigma'} n_{ji}^{JI\sigma'\sigma} \quad (3)$$

với các mức chiếm dụng $n_{ij,\sigma\sigma'}^{IJ}$ được xác định qua phép chiếu sóng hàm phẳng lên orbital nguyên tử để lượng hoá chính xác bốn hạng tử [8]:

$$n_{ij,\sigma\sigma'}^{IJ} = \sum_{m\mathrm{k}} w_{m\mathrm{k}} f_{m\mathrm{k}} \left\langle \psi_{m\mathrm{k}}^{\sigma} \middle| \phi_i^{I\sigma} \right\rangle \left\langle \phi_j^{J\sigma'} \middle| \psi_{m\mathrm{k}}^{\sigma'} \right\rangle \quad (4)$$

Hiệu chỉnh entropic do smearing trong các hệ có mức Fermi không xác định rõ (như bán kim hoặc kim loại), phần mềm sử dụng kỹ thuật smearing để cải thiện hội tụ. Tổng năng lượng Helmholtz được tính theo [9]:

$$F = E - TS \quad (5)$$

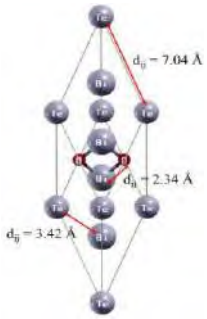
trong đó: T là nhiệt độ điện tử giả định và S là entropy điện tử.

Để mô tả chính xác cấu trúc điện tử, các mô phỏng first-principles dựa trên lý thuyết hàm mật độ (DFT) được thực hiện bằng gói phần mềm Quantum ESPRESSO [10, 11]. Tương tác trao đổi-tương quan sử dụng xấp xỉ gradient tổng quát (GGA) với hàm PBE, năng lượng cắt sóng phẳng đặt ở 80 Ry, và vùng Brillouin được lấy mẫu bằng lưới điểm k Monkhorst-Pack 6 × 6 × 6. Do Bi và Te là nguyên tố nặng, hiệu ứng spin-quỹ đạo (SOC) được xét đến một cách tự hợp thông qua giả thế Vanderbilt bảo toàn chuẩn tối ưu (ONCV), trong đó hạng tử SOC được nhúng trực tiếp vào projector phi địa phương. Các tham số Hubbard tại chỗ (U) và liên nút (V) được xác định bằng phương pháp ACBN0 (Agapito-Curtarolo-Buongiorno Nardelli), với tiêu chí hội tụ là sai khác năng lượng giữa hai vòng lặp tự hợp liên tiếp nhỏ hơn 10^{-8} Ry [8, 12].

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Bi_2O_2Te có cấu trúc tinh thể tứ phương, thuộc nhóm không gian I4/mmm. Các hằng số mạng thu được từ thực nghiệm là a_{exp} = 3,98 Å và c_{exp} = 12,70 Å. [13] Trong nghiên cứu này, phương pháp tính toán GGA+*U*+*V* có xét đến tương tác spin-quỹ đạo được sử dụng để tối ưu hóa năng lượng toàn phần và lực nội tại giữa các nguyên tử [8].

Để xác định hằng số mạng tối ưu a và c, cấu trúc ban đầu trước hết được tối ưu sơ bộ bằng GGA + *U*+*V* không xét SOC, từ đó thu được cấu hình mạng gần đúng. Dựa trên cấu hình này, các giá trị a và c được đồng thời biến thiên trong một khoảng xung quanh giá trị ban đầu và các phép tính tự hợp GGA + *U*+*V* có xét SOC được thực hiện để xây dựng bề mặt năng lượng toàn phần E(a,c). Trong phạm vi khảo sát hẹp, bề mặt năng lượng có thể được xấp xỉ bằng một hàm bậc hai, cho phép nội suy chính xác vị trí cực tiểu tương ứng với bộ hằng số mạng tối ưu, chi tiết sẽ được giới thiệu trong một báo cáo khác. Các giá trị a và c xác định từ nội suy được sử dụng làm cấu trúc chuẩn cho toàn bộ các tính toán tiếp theo. Kết quả tối ưu hóa cho thấy hằng số mạng tại trạng thái cân bằng là a_{opt} = 3,95 Å và c_{opt}= 12,92 Å. So với dữ liệu thực nghiệm, giá trị a bị suy giảm 0,75 %, trong khi c tăng 1,97 %. Hình 1 thể hiện cấu trúc tinh thể thu được sau tối ưu, cùng với bán kính giới hạn tương tác Hubbard liên nút (d_{ij}), qua đó phản ánh phạm vi và mức độ của các tương tác được đưa vào mô hình.



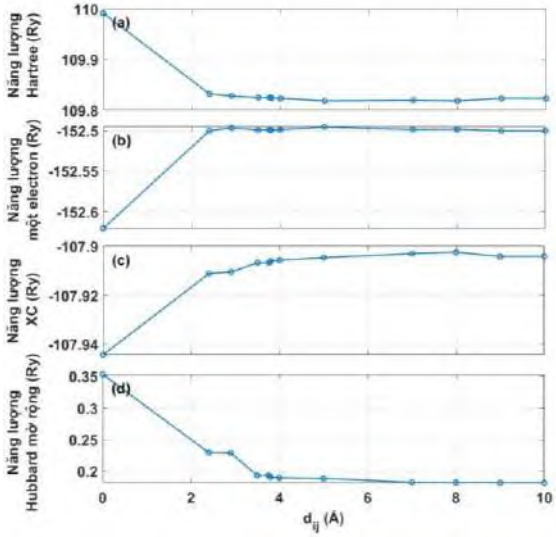
Hình 1. Ô đơn vị tứ phương của cấu trúc tinh thể Bi_2O_2Te và d_{ij} quyết định các tương tác giữa các nút mạng được đưa vào trong tính toán GGA+*U*+*V* có kể đến SOC

Hình 2 biểu diễn sự thay đổi của các thành phần năng lượng trong tổng năng lượng của hệ theo bán kính giới hạn tương tác d_{ij} trong tính toán DFT+*U*+*V* có xét SOC cho hệ Bi_2O_2Te. Mỗi đồ thị thể hiện một đóng góp năng lượng riêng biệt, làm rõ ảnh hưởng của việc mở rộng phạm vi tương tác liên nút đến sự hội tụ năng lượng của hệ.

Hình 2(a-b) minh họa sự biến thiên của năng lượng Hartree và năng lượng một electron theo d_{ij}. Năng lượng Hartree phản ánh tương tác Coulomb giữa các phân bố điện tích, còn năng lượng một electron biểu diễn tổng năng lượng kỳ vọng của các trạng thái điện tử đơn trong thế trường hiệu dụng. Cả hai đều giảm nhanh và đạt trạng thái ổn định ở d_{ij} = 2,4 Å, tương ứng với việc chỉ xét đến tương tác liên nút gần nhất giữa Bi-O. Tại giá trị này, năng lượng Hartree đạt 109.823 Ry (sai khác 0,008 % so với d_{ij} = 10 Å), còn năng lượng một electron đạt -152,5 Ry với dao động chỉ khoảng 0,005 Ry (0,003 %) khi mở rộng d_{ij} đến 10 Å.

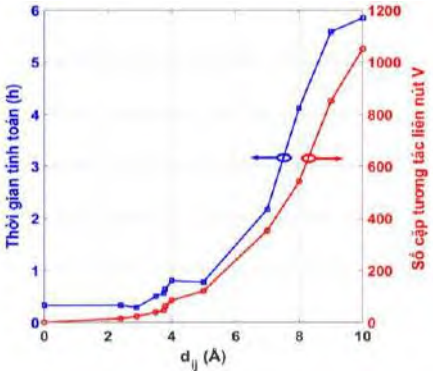
Hình 2(c) biểu diễn năng lượng trao đổi-tương quan (XC) biến đổi theo d_{ij}. Năng lượng này phản ánh các hiệu ứng lượng tử phức tạp giữa các electron không được tính đến trong năng lượng Hartree. Năng lượng này nhanh chóng tăng và đạt bão hòa tại d_{ij} = 3.5 Å, với giá trị −107.907 Ry và sai khác chỉ 0.002% so với giá trị tại d_{ij} = 10 Å.

Hình 2(d) trình bày sự thay đổi của năng lượng Hubbard mở rộng (extended Hubbard energy) theo d_{ij}. Năng lượng bao gồm cả tương tác tại nút (U) và liên nút (V). Khác với các thành phần năng lượng còn lại, năng lượng này hội tụ chậm hơn. Giá trị năng lượng giảm đáng kể khi d_{ij} tăng từ 0 đến 4 Å, sau đó hội tụ dần và đạt xấp xỉ 0,183 Ry tại d_{ij} = 7 Å, sai khác 0,487 % so với giá trị tại d_{ij} =10 Å. Điều này cho thấy cần xét đến một số tương tác liên nút xa hơn để đạt được mô tả đầy đủ cho năng lượng loại này.



Hình 2. Sự hội tụ của các thành phần năng lượng trong tổng năng lượng của hệ theo bán kính giới hạn tương tác Hubbard liên nút trong tính toán GGA+*U*+*V* có xét đến SOC. (a) Năng lượng Hartree, (b) Năng lượng một electron, (c) Năng lượng trao đổi-tương quan (XC), và (d) Năng lượng Hubbard mở rộng. Các giá trị năng lượng được trích xuất từ kết quả tính toán tự hợp với d_{ij} thay đổi từ 0 đến 10 Å

Bên cạnh các thành phần năng lượng đã phân tích, năng lượng Ewald mô tả tương tác Coulomb tầm xa trong mạng tinh thể tuần hoàn và được tính toán nhờ phân tách thành hai phần hội tụ nhanh trong không gian thực và không gian đảo.[14] Trong nghiên cứu này, giá trị này luôn giữ ở −398.575 Ry trên toàn bộ dải d_{ij}, do chỉ phụ thuộc vào cấu trúc tinh thể và phân bố điện tích tĩnh, không bị ảnh hưởng bởi tham số Hubbard. Kết quả cho thấy năng lượng Hubbard mở rộng hội tụ tại d_{ij} = 7 Å, trong khi các thành phần năng lượng khác hội tụ ở phạm vi ngắn hơn, đặc biệt trong khoảng d_{ij} = 2,4-3,5 Å.



Hình 3. Sự phụ thuộc của thời gian tính toán SCF (đường màu xanh, trục trái) và số cặp tương tác liên nút V (đường màu đỏ, trục phải) theo bán kính giới hạn tương tác d_{ij} trong tính toán GGA+*U*+*V* có xét đến SOC

Hình 3 cho thấy mối tương quan giữa bán kính giới hạn tương tác d_{ij}, số cặp tương tác liên nút V và thời gian tính toán tự hợp (SCF). Khi d_{ij} tăng từ 0 đến 10 Å, cả số lượng cặp tương tác được xét đến và thời gian tính toán SCF đều tăng mạnh. Đường màu đỏ cho thấy số cặp tương tác liên nút tăng gần như theo hàm bậc hai với d_{ij}, do sự mở rộng không gian tương tác làm tăng số lượng nguyên tử nằm trong bán kính đó. Đồng thời, đường màu xanh biểu diễn thời gian tính toán SCF cũng tăng gần với hàm mũ, cho thấy chi phí tính toán tăng rất mạnh khi đưa vào nhiều tương tác hơn.

Vì các năng lượng thành phần đã hội tụ ở mức sai số nhỏ tại d_{ij} = 7 Å (Hình 2), nên việc tiếp tục mở rộng bán kính tương tác là không cần thiết. Cách làm này không cải thiện đáng kể độ chính xác nhưng làm tăng mạnh số cặp tương tác và chi phí tính toán. Do đó, việc lựa chọn giá trị d_{ij} = 7 Å là hợp lý để đảm bảo cân bằng giữa độ chính xác và hiệu quả tính toán.

KẾT LUẬN

Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã khảo sát chi tiết sự ảnh hưởng của bán kính giới hạn tương tác d_{ij} trong mô hình GGA+*U*+*V* có kể đến SOC đối với năng lượng của hệ Bi_2O_2Te. Kết quả cho thấy rằng trong khi năng lượng Hubbard mở rộng hội tụ đầy đủ tại d_{ij} = 7 Å, hầu hết các thành phần năng lượng còn lại như năng lượng một electron, năng lượng Hartree, và năng lượng trao đổi-tương quan đều hội tụ ở các giá trị d_{ij} ngắn hơn (d_{ij} = 2,4-3,5 Å). Việc mở rộng d_{ij} vượt quá 7 Å không cải thiện đáng kể độ chính xác nhưng lại làm gia tăng mạnh chi phí tính toán do số lượng tương tác liên nút và thời gian SCF tăng gần theo hàm bậc hai. Do đó, giá trị d_{ij} = 7 Å được đề xuất là tối ưu, giúp cân bằng hiệu quả giữa độ chính xác mô phỏng và chi phí tính toán. Những kết quả này không chỉ giúp tối ưu hóa cấu hình tính toán cho Bi_2O_2Te mà còn cung cấp một định hướng thực tiễn cho các nghiên cứu GGA+*U*+*V* trong các vật liệu nvdW tương tự.

Tài liệu tham khảo

1. M.T. Hossain, T. Jena, P.K. Giri, Small Struct. 5, 2300511 (2024).
2. F. Wang, S. Yang, J. Wu, X. Hu, Y. Li, H. Li, X. Liu, J. Luo, InfoMat 3, 1251 (2021).
3. A.J. Cohen, P. Mori-Sánchez, W. Yang, Science (80-.). 321, 792 (2008).
4. M. Cococcioni, S. De Gironcoli, Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys. 71, 1 (2005).
5. T. Van Quang, C.D. Trinh, Int. J. Comput. Mater. Sci. Eng. 13, 1 (2024).
6. V. Leiria Campo, M. Cococcioni, J. Phys. Condens. Matter 22 (2010).
7. S.H. Lee, Y.W. Son, Phys. Rev. Res. 2, 043410 (2020).
8. W. Yang, Y.W. Son, Phys. Rev. B 110 (2024).
9. V.A. Basiuk, O. V. Prezhdo, E. V. Basiuk, Mater. Today Commun. 25, 101595 (2020).
10. P. Giannozzi, S. Baroni, J. Phys. Condens. Matter 21 (2009).
11. P. Giannozzi, O. Andreussi, J. Phys. Condens. Matter 29 (2017).
12. N. Tancogne-Dejean, A. Rubio, Phys. Rev. B 102, 1 (2020).
13. S.D.N. Luu, P. Vaqueiro, J. Solid State Chem. 226, 219 (2015).
14. D.S. Sholl, J.A. Steckel, Density Functional Theory, Wiley, (2009).

TƯƠNG TÁC BẬC CAO TRONG CÁC BÁN DẪN Si-Ge: DFT+U+V

Nguyễn Văn Hiệp[1], Hồ Minh Hiếu[1], Nguyễn Anh Sơn[2], Trần Văn Quảng[1,*]

[1]Khoa Điện tử Viễn thông, Trường Đại học Công nghệ, Đại học Quốc gia Hà Nội,
E3, 144 Xuân Thủy, Cầu Giấy, Hà Nội
[2]Viện Đo lường Việt Nam, Số 8 Hoàng Quốc Việt, Nghĩa Đô, Hà Nội

*Email: tranquang@vnu.edu.vn

Tóm tắt:

Việc dự đoán chính xác độ rộng vùng cấm và cấu trúc vùng năng lượng là yếu tố then chốt trong nghiên cứu và tối ưu hóa các chất bán dẫn, đặc biệt trong bối cảnh phát triển các thiết bị bán dẫn hiện đại. Một trong những cách tiếp cận hiệu quả cho vấn đề này là phương pháp tính toán dựa trên lý thuyết phiếm hàm mật độ (DFT). DFT tiêu chuẩn thường cho kết quả bị sai lệch đáng kể, thậm chí cả tính chất bán dẫn. Để khắc phục hạn chế này, việc tính đến các tương tác lượng tử bậc cao trở nên cần thiết, chẳng hạn tương tác điện tử tại nút (on-site *U*) và tương tác điện tử liên nút (inter-site *V*), và thậm chí cả tương tác spin quỹ đạo (SOC). Trong nghiên cứu này, chúng tôi áp dụng phương pháp DFT+*U*+*V* kể đến SOC, như một cách mở rộng của DFT truyền thống, để khảo sát ảnh hưởng của các hiệu ứng tương tác bậc cao lên cấu trúc vùng năng lượng và độ rộng vùng cấm so với các phương pháp tính toán trước đó và dữ liệu thực nghiệm. Đặc biệt, chúng tôi phân tích tác động của việc thay đổi của bán kính giới hạn tương tác *dij* đối với các tham số Hubbard, độ rộng vùng cấm và cấu trúc vùng năng lượng thông qua hệ bán dẫn điển hình: Si, Ge và hợp kim Si-Ge. Các tiếp cận này do đó sẽ được chứng minh là tiềm năng và hiệu quả đối với nghiên cứu các cấu trúc phức tạp về sau.

Từ khóa: Tương tác bậc cao, tương tác tại nút *U*, tương tác liên nút *V*, DFT+*U*+*V*+SOC, bán dẫn Si-Ge.

GIỚI THIỆU

Phương pháp phiếm hàm mật độ (Density Functional Theory - DFT) được đặt nền tảng lý thuyết từ khá sớm, song phải đến năm 1964, Hohenberg và Kohn mới chứng minh rằng mật độ điện tử có thể xác định toàn bộ tính chất năng lượng của một hệ điện tử. Năm 1965, Kohn và Sham tiếp tục phát triển phương trình Kohn-Sham, đưa DFT trở thành một công cụ tính toán thực tiễn và hiệu quả. Tuy nhiên, do bản chất dựa trên các xấp xỉ trong mô tả hiệu ứng tương quan trao đổi, DFT thường đánh giá thấp độ rộng vùng cấm và làm sai lệch hình dạng cấu trúc vùng năng lượng so với thực nghiệm.

Trong nghiên cứu này chúng tôi giới thiệu phương pháp tính toán mới có tính đột phá cao, bổ sung các tương tác bậc cao vào khuôn khổ DFT truyền thống. Cụ thể, các tham số tương tác điện tử tại nút (on-site *U*) và tương tác điện tử liên nút (inter-site *V*) với mô hình Hubbard mở rộng được xác định hoàn toàn tự hợp (self-consistent) theo hướng tiếp cận DFT+*U*+*V*[3] và xét thêm tương tác spin quỹ đạo (SOC), nhằm giảm thiểu tính phụ thuộc vào tham số thực nghiệm và cải thiện dự báo các tính chất điện tử. Để kiểm nghiệm tính hợp lý và chính xác của mô hình, phương pháp này được áp dụng cho hệ các bán dẫn kinh điển Si, Ge và hợp kim $Si_{1-x}Ge_x$ (x = 0,5), kết hợp khảo sát ảnh hưởng của bán kính giới hạn tương tác *dij* trong tính toán tham số Hubbard *V*, nhằm tìm ra phạm vi tối ưu đảm bảo cả tính vật lý và độ hội tụ trong kết quả mô phỏng.

PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

Lý thuyết phiếm hàm mật độ đã chứng minh hiệu quả vượt trội trong mô phỏng nhiều tính chất điện tử của vật liệu bán dẫn. Tuy nhiên, việc mô tả thế tương quan trao đổi $\hat{V}_{xc}$ trong DFT bằng các xấp xỉ như LDA/GGA, thường dẫn đến lỗi tự tương tác (SIE) [4] đặc biệt nghiêm trọng ở các hệ chứa nguyên tố nặng, cản trở mô tả chính xác tính chất điện tử.

Phương pháp DFT+*U*[5] được đề xuất nhằm bổ sung tương tác điện tử cục bộ (on-site *U*) để giảm SIE, nhưng bỏ qua tương tác giữa các nút (inter-site *V*) quan trọng trong các hệ có quỹ đạo lai hóa. Mở rộng của mô hình này, DFT+*U*+*V* đã chứng minh cho nhiều hệ có SOC không đáng kể [3]. Trong nghiên cứu này, chúng tôi triển khai DFT+*U*+*V*+SOC, kết hợp đồng thời on-site *U*, inter-site *V* và SOC, nhằm nâng cao độ chính xác trong mô phỏng độ rộng vùng cấm và cấu trúc vùng năng lượng. Sau khi được bổ chính, biểu thức tổng năng lượng của hệ trở thành [3]:

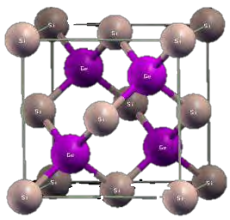
$$E_{DFT+U+V+SOC}[\rho(\vec{r})] = E_{DFT}[\rho(\vec{r})] + E_{Hub}[\{n_i\}] - E_{dc}[\{n_i\}] + E_{SOC}[\xi(r)c] \quad (3)$$

Ở đây, E_{Hub} là năng lượng Hubbard hiệu dụng, E_{dc} là xấp xỉ trường trung bình của E_{Hub}, để tránh trùng lặp với E_{DFT}, còn E_{SOC} bổ sung hiệu ứng spin quỹ đạo (SOC).

Điểm đổi mới chính của nghiên cứu là loại bỏ gán thủ công các tham số Hubbard *U* và *V*: thay bằng xác định tự động, tự hợp trong mỗi vòng SCF, các tham số *U* và *V* được tính trực tiếp từ ma trận mật độ đã tái chuẩn hóa dựa trên các tích phân Hartree-Fock giữa orbital nguyên tử và cập nhật vào Hamiltonian cho tới khi hội tụ. Quy trình này loại bỏ phụ thuộc vào các giá trị thử nghiệm và cho phép mở rộng tới các hệ vật liệu có cấu trúc orbital phức tạp hoặc tương tác spin quỹ đạo mạnh. Khung tính toán DFT+*U*+*V*+SOC, được triển khai bằng phần mềm Quantum ESPRESSO (phiên bản do Yang và các cộng sự hiệu chỉnh cho DFT+*U*+V^3). Trong toàn bộ tính toán, tham số *U* tại nút (on-site) đối với các orbital s được đặt bằng 0, trong khi tham số *V* liên nút (inter-site) được xét đến lân cận bậc nhất (1NN). Mô tả tương quan trao đổi được xử lý bằng xấp xỉ GGA-PBEsol, với giả thế ONCV (PseudoDojo) có SOC. Lưới Monkhorst-Pack 12×12×12 được sử dụng để lấy mẫu vùng Brillouin. Ngưỡng cắt năng lượng sóng phẳng (ecutwfc) được đặt ở mức 80 Ry và điều kiện hội tụ năng lượng được thiết lập chặt chẽ ở mức cao: tổng năng lượng < 10^{-6} Ry.

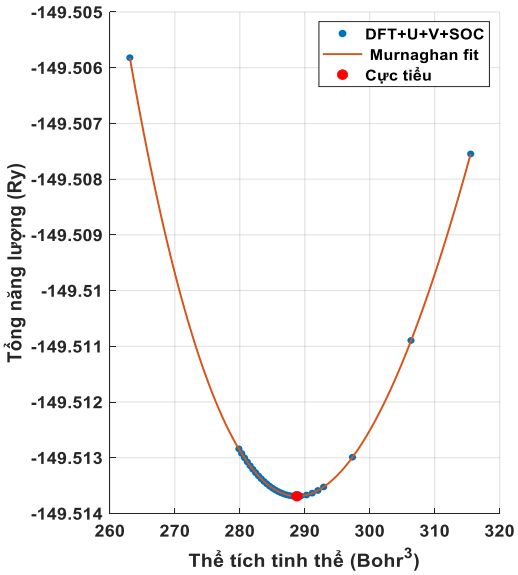
KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Trước tiên, các ô cơ sở ban đầu của Si, Ge và hợp kim $Si_{1-x}Ge_x$ với x = 0,5 được sử dụng để tiến hành tối ưu hóa vị trí nguyên tử của tinh thể thông qua tính toán thư giãn thể tích (relax). Cả ba hệ bán dẫn có cấu trúc lập phương tâm mặt (fcc) với mạng tinh thể kim cương điển hình. Hợp kim $Si_{0,5}Ge_{0,5}$, được giả định một hợp kim trộn hoàn hảo và mô phỏng bằng siêu ô có phân bố đồng đều các nguyên tử Si và Ge. Cấu trúc tinh thể của $Si_{0,5}Ge_{0,5}$ được minh họa ở Hình 1.



Hình 1: Cấu trúc tinh thể của $Si_{0.5}Ge_{0.5}$

Tuy nhiên, do phần mềm hiện hành chưa hỗ trợ tối ưu hằng số mạng khi bao gồm các hiệu ứng Hubbard *U*, *V* và tương tác spin quỹ đạo (SOC), chúng tôi áp dụng quy trình thay thế: tính tổng năng lượng của hệ được tính toán tại nhiều thể tích khác nhau xung quanh giá trị ban đầu (từ DFT). Sau đó khớp các điểm này với phương trình trạng thái Murnaghan [6] để ngoại suy thể tích và hằng số mạng tối ưu (minimum năng lượng) kết quả được trình bày ở Hình 2. Hằng số mạng tối ưu thu được là: a = 5.434 Å (Si), a = 5.6765 Å (Ge) và a = 5.551 Å ($Si_{0,5}Ge_{0,5}$) với sai số < 0,5 % so với dữ liệu thực nghiệm.



Hình 2: Tổng năng lượng theo thể tích ô cơ sở của $Si_{0,5}Ge_{0,5}$. Các điểm màu xanh là kết quả tính toán bằng phương pháp DFT+*U*+*V*+SOC, đường cong liền nét là các điểm tính toán được fit theo phương trình trạng thái Murnaghan [6]

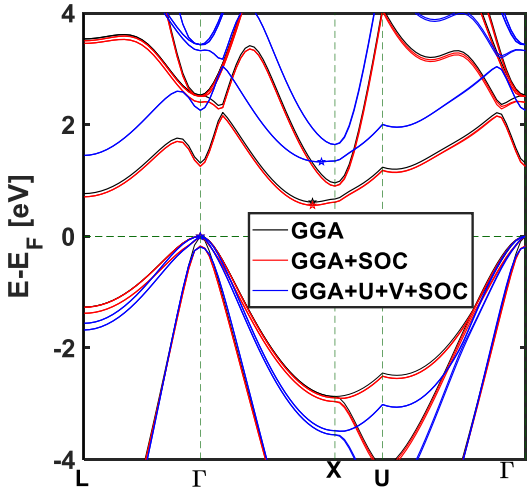
Sau khi xác định cấu trúc tinh thể tối ưu, chúng tôi tiến hành khảo sát ba hệ bán dẫn Si, Ge và hợp kim $Si_{1-x}Ge_x$ (x = 0,5), để kiểm chứng hiệu quả của phương pháp DFT+*U*+*V*+SOC, đồng thời so sánh với các kết quả từ các phương pháp khác và kết quả thực nghiệm. Các tham số Hubbard *U* và *V* tự hợp, thu được thông qua bằng phiếm hàm lai ACBN0 được trình bày trong Bảng 1[7].

Bảng 1: Tính toán tham số *U*, *V* (eV) với DFT+*U*+*V*+SOC cho các hệ bán dẫn.

	U_p	V_{ss}	V_{sp}	V_{pp}
Si	3.506	0.889	0.719	1.858
Ge	3.315	1.031	0.687	1.745
$Si_{0.5}$-$Ge_{0.5}$	0.849, 0.908	0.936	0.779, 0.815	1.801

Để kiểm chứng phương pháp DFT+*U*+*V* +SOC, chúng tôi tính và so sánh cấu trúc vùng năng lượng và độ rộng vùng cấm của các hệ bán dẫn bằng ba phương pháp tính: DFT, DFT+SOC và DFT+*U*+*V*+SOC. Hình 3 trình bày cấu trúc vùng

năng lượng thu được của $Si_{0,5}Ge_{0,5}$, minh họa trực quan ảnh hưởng của SOC và hiệu chỉnh Hubbard *U*, *V*, lên vị trí và độ rộng của dải dẫn và dải hóa trị, trong đó mức Fermi (E_F) được quy chiếu tại đỉnh của dải hóa trị.



Hình 3: Cấu trúc vùng năng lượng của $Si_{0,5}Ge_{0,5}$, tính bằng 3 phương pháp: DFT (đen), DFT+SOC (đỏ) và DFT+*U*+*V*+SOC (xanh lam)

Hiệu ứng SOC tác động mạnh hơn ở Ge so với Si (do khối lượng nguyên tử lớn), làm tách dải theo spin và giảm độ rộng vùng cấm, đặc biệt rõ ở Ge. Ngược lại, hiệu chỉnh Hubbard *U*, *V* mở rộng đáng kể độ rộng vùng cấm, khắc phục xu hướng đánh giá thấp của DFT. Nhìn chung là, DFT thường đánh giá thấp độ rộng vùng cấm, hoặc âm ở Ge (khi xét thêm SOC). Trong khi, DFT+*U*+*V*+SOC cải thiện đáng kể đưa kết quả gần hơn với giá trị thực nghiệm [3].

Bảng 2: Độ rộng vùng cấm của Si, Ge và $Si_{0,5}Ge_{0,5}$ từ các phương pháp khác nhau và thực nghiệm

Bandgap	Si	Ge	$Si_{0,5}Ge_{0,5}$
DFT	0.602	0.0	0.613
DFT + SOC	0.586	-0.075	0.556
DFT+*U*+*V*+SOC	1.323	0.358	1.336
GW+SOC	1.27[a]	0.54[a]	---
FR-GW	1.22[b]	0.74[b]	---
Thực nghiệm	1.22[c]	0.79[c]	1.385[d]

Ghi chú: [a] *GW+SOC, Tài liệu tham khảo [8];*
[b] *FR-GW, Tài liệu tham khảo [9];*
[c] *Tài liệu tham khảo [7];*
[d] *Tài liệu tham khảo [10].*

Kết quả DFT+*U*+*V*+SOC cho thấy độ rộng vùng cấm của Si, Ge và hợp kim $Si_{0,5}Ge_{0,5}$ đạt độ chính xác cao so với thực nghiệm và các phương pháp tiên tiến. Cụ thể, giá trị thu được là 1.323 eV (Si) và 0.358 eV (Ge) tiệm cận với giá trị GW+SOC[8] (1.27 eV và 0.54 eV); FW-GW[9] mô phỏng Ge với Eg = 0.74 eV, gần giá trị thực nghiệm 0.79 eV[7], khẳng định tầm quan trọng của việc xét SOC và tương tác bậc cao. Đối với hợp kim $Si_{1-x}Ge_x$ (x = 0.5), mô hình CPA (Coherent Potential Approximation)[10] cho:

$$E_g^L(x) = 0.7596 + 1.0860x + 0.3306x^2 \qquad (4)$$

từ đó ta thu được $E_g^L(0.5) = 1.385$ eV, giá trị DFT+*U*+*V*+SOC là 1.336 eV(chênh ~ 3.6 %), cho thấy phương pháp tái tạo tốt xu hướng biến thiên độ rộng vùng cấm theo mức độ pha tạp.

Một yếu tố then chốt ảnh hưởng đến độ chính xác DFT+*U*+*V* là bán kính giới hạn tương tác *dij* xác định phạm vi tương tác V^{ij}: nếu quá nhỏ sẽ bỏ sót tương tác quan trọng, nếu quá lớn sẽ tăng chi phí tính toán và gây nhiễu quá trình hội tụ do xuất hiện các tương tác không thực. Để đánh giá điều này, chúng tôi khảo sát bán kính *dij* từ lân cận bậc nhất (1NN) đến bậc năm (5NN). Tại mỗi mức, các tham số *V* được tính tự hợp bằng phiếm hàm lai ACBN0. Kết quả chi tiết trình bày ở bảng 3.

Bảng 3 : Các tham số Hubbard tự hợp và độ rộng vùng cấm của Si khi mở rộng bán kính giới hạn tương tác dij từ 1NN đến 5NN.

Si	U_{pp}	V_{ss}	V_{sp}	V_{pp}	Eg
1NN	3.506	0.889	0.719	1.858	1.323
2NN	3.495	0.887, 0.569	0.719, 0.460	1.853, 1.228	1.301
3NN	3.497	0.889, 0.571, 0.487	0.719, 0.460, 0.393	1.854, 1.229, 1.053	1.274
4NN	3.497	0.889, 0.571, 0.487, 0.404	0.719, 0.460, 0.393, 0.393	1.854, 1.229, 1.053, 1.053	1.269
5NN	3.493	0.887, 0.569, 0.486, 0.403, 0.369	0.719, 0.460, 0.393, 0.326, 0.299	1.852, 1.227, 1.052, 0.873, 0.801	1.349

Phân tích Bảng 3 cho thấy mối liên hệ chặt chẽ giữa bán kính giới hạn tương tác dij và độ rộng vùng cấm lẫn các tham số Hubbard tự hợp ở Si. Khi mở

rộng phạm vi từ lân cận bậc nhất (1NN) đến lân cận bậc bốn (4NN), U_{pp} gần như không thay đổi (tính ổn định của tương tác tại nút). Trong khi các tham số tương tác liên nút V_{ss}, V_{sp}, V_{pp} giảm dần theo bậc lân cận, phù hợp với sự suy giảm của tương tác điện tử theo khoảng cách. Đồng thời độ rộng vùng cấm cũng giảm dần tương ứng, cho thấy các tương tác liên nút đóng vai trò quan trọng trong việc định hình cấu trúc vùng năng lượng và có xu hướng làm hẹp độ rộng vùng cấm khi các tương tác này ngày càng yếu đi. Tuy nhiên, ở mức 5NN xuất hiện hiện tượng phi tuyến: mặc dù các tham số V tiếp tục giảm, độ rộng vùng cấm của Si bất ngờ tăng. Hiện tượng này được giải thích bởi các tương tác giả tạo giữa nguyên tử và ảnh tuần hoàn của nó khi dij vượt quá thước hiệu dụng của ô đơn vị, dẫn đến sai lệch kết quả. Kết quả của chúng tôi nhất quán với các báo cáo trước (ví dụ: Lee và Son [11]) cho thấy các tham số U và V hội tụ nhanh (khoảng 2NN) và cảnh báo về việc mở rộng dij quá mức có thể dẫn đến sự xâm phạm điều kiện vật lý của mô hình tính toán. Trong nghiên cứu của chúng tôi, bằng cách đẩy giới hạn đến 5NN, chúng tôi đã định lượng rõ ràng tác động của các tương tác không vật lý này thông qua độ rộng vùng cấm.

KẾT LUẬN

Kết quả nghiên cứu cho thấy phương pháp tính toán mở rộng DFT+U+V+SOC đã cải thiện đáng kể độ chính xác trong việc mô phỏng độ rộng vùng cấm và cấu trúc vùng năng lượng cho các hệ bán dẫn như Si, Ge và hợp kim $Si_{1-x}Ge_x$, khắc phục hạn chế của DFT truyền thống vốn có xu hướng đánh giá thấp độ rộng vùng cấm và cho kết quả tiệm cận rất gần với các phương pháp tiên tiến (GW+SOC, FR-GW), nhưng với chi phí tính toán thấp hơn đáng kể, và xác định tham số Hubbard hoàn toàn tự hợp. Nhờ vậy, phương pháp phù hợp để nghiên cứu các hệ bán dẫn phức tạp, kích thước lớn hoặc dị thể mà các phương pháp như GW+SOC và FR-GW thường quá tốn kém. Do đó, phương pháp này hứa hẹn là lựa chọn khả thi cho việc nghiên cứu các hệ bán dẫn có cấu trúc lớn, dị thể hoặc chiều thấp. Trong các bước tiếp theo, chúng tôi sẽ mở rộng ứng dụng sang siêu ô với thành phần hợp kim thay đổi (các giá trị x), cũng như các hệ 2D/nano nơi các hiệu ứng kích thước lượng tử trở nên quan trọng.

Lời cảm ơn: Công trình này được thực hiện với sự hướng dẫn của PGS.TS. Trần Văn Quảng.

Tài liệu tham khảo

1. Hohenberg, P. & Kohn, W., Phys. Rev. 136, B864 (1964).
2. Kohn, W. & Sham, L.J., Phys. Rev. 140, A1133 (1965).
3. Yang, W. & Son, Y.W., Phys. Rev. B 110, 155133 (2024).
4. Ciofini, I., Adamo, C. & Chermette, H., Chem. Phys. 309, 67-76 (2005).
5. Agapito, L.A., Curtarolo, S. & Nardelli, M.B., Phys. Rev. X 5, 011006 (2015).
6. D. Murnaghan, B.F., Proc. Natl. Acad. Sci. 30, 244-247 (1944).
7. Cardona, M. & Thewalt, M.L.W., Rev. Mod. Phys. 77, 1173-1224 (2005).
8. Malone, B. D. & Cohen, M.L., J. Phys. Condens. Matter 25, 105503 (2013).
9. Barker, B.A. et al., Phys. Rev. B 106, 115127 (2022).
10. Krishnamurthy, S., Sher, A. & Chen, A. B., Appl. Phys. Lett. 47, 160-162 (1985).
11. Lee, S.H. & Son, Y. W., Phys. Rev. Res. 2, 043410 (2020).

NGHIÊN CỨU PHÂN BỐ TỪ TRƯỜNG TRONG HỆ THỐNG TRUYỀN NĂNG LƯỢNG KHÔNG DÂY SỬ DỤNG VẬT LIỆU BIẾN HÓA LINH HOẠT CƠ HỌC

Nguyễn Như Đương[1,2], Phạm Thanh Sơn[3,*], Bùi Hữu Nguyên[4], Bùi Xuân Khuyến[2], Bùi Sơn Tùng[1], Vũ Đình Lãm[1]

[1]Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, Số 18 Hoàng Quốc Việt, Nghĩa Đô, Hà Nội
[2]Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, Số 18 Hoàng Quốc Việt, Nghĩa Đô, Hà Nội
[3]Trường Điện - Điện tử, Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội, Số 298 Cầu Diễn, Tây Tựu, Hà Nội
[4]Trường Đại học Mỏ - Địa chất, Số 18 Phố Viên, Đông Ngạc, Hà Nội

*Email: sonpt@haui.edu.vn

Tóm tắt:

Nghiên cứu này đề xuất một phương pháp mới nhằm điều hướng và tái cấu trúc phân bố từ trường trong hệ thống truyền năng lượng không dây (Wireless Power Transfer - WPT) thông qua việc điều chỉnh góc nghiêng của các ô cơ sở trong tấm vật liệu biến hóa (Metamaterials - MMs). Hệ thống được tối ưu bằng cách sử dụng mô hình cuộn phát (Tx) và cuộn thu (Rx) hoạt động tại tần số 12,75 MHz, kết hợp với tấm MMs gồm 25 ô cơ sở. Cấu trúc ô cơ sở của MMs dạng cuộn xoắn ốc 6 vòng tích hợp tụ điện trên diện tích cấu trúc tổng thể là 64×64 mm^2 cho khả năng điều khiển linh hoạt về mặt cơ học. Cấu trúc đề xuất của MMs cho phép các ô cơ sở điều chỉnh góc nghiêng từ 0 đến 90° khi hoạt động. Kết quả quan trọng cho thấy, khi tấm MMs có các ô cơ sở đồng phẳng (0°), từ trường phân bố không đồng đều và lan tỏa ra phần rìa của cấu trúc. Khi nghiêng các hàng ở rìa tấm (15°-45°), từ trường tập trung mạnh hơn vào trung tâm cấu trúc. Đặc biệt với góc nghiêng 30°, hệ thống WPT đạt hiệu suất tối ưu với hệ số truyền qua S_{21} = 0,71 (tăng 25 % so với hệ đồng phẳng). Bên cạnh đó, khi tăng góc nghiêng từ 60°-90°, hiệu ứng điều khiển từ trường giảm đi do sự tăng cường thu được từ tấm vật liệu nhỏ hơn mất mát sinh ra trên chính nó. Kết quả này khẳng định, giải pháp điều chỉnh cơ học linh hoạt cấu trúc MMs là chìa khóa cho điều khiển sự lan truyền năng lượng từ trường trong không gian, nâng cao hiệu suất và độ định hướng của công nghệ truyền dẫn/quản lý năng lượng trong các hệ WPT thông minh.

Từ khóa: Truyền năng lượng không dây, vật liệu biến hóa, tái cấu hình, điều hướng từ trường.

GIỚI THIỆU

Trong những năm gần đây, công nghệ truyền năng lượng không dây (Wireless Power Transfer - WPT) đã thu hút sự quan tâm đặc biệt của cộng đồng nghiên cứu và các ngành công nghiệp ứng dụng. Với ưu điểm vượt trội như tính an toàn, độ linh hoạt cao và khả năng truyền năng lượng mà không cần tiếp xúc vật lý, WPT đang dần trở thành một giải pháp năng lượng hiệu quả cho các hệ thống yêu cầu cấp nguồn trong điều kiện đặc biệt, như thiết bị y tế cấy ghép, cảm biến môi trường, thiết bị đeo, robot siêu nhỏ, xe điện hoặc thiết bị bay không người lái [1-5].

Trong số các kỹ thuật WPT, truyền năng lượng không dây dựa trên cộng hưởng từ (Magnetic Resonant Wireless Power Transfer - MR-WPT) là một trong những phương pháp được ứng dụng rộng rãi trong vùng trường gần (near-field) do hiệu suất cao và khoảng cách truyền phù hợp. MR-WPT hoạt động dựa trên nguyên lý ghép cặp cộng hưởng giữa cuộn cộng hưởng phát và cuộn cộng hưởng thu, cho phép truyền năng lượng hiệu quả ngay cả khi hai cuộn không hoàn toàn đồng trục. Tuy nhiên, một trong những thách thức lớn của MR-WPT là làm thế nào để điều khiển và phân bố từ trường một cách tối ưu nhằm tập trung năng lượng vào khu vực thu, đặc biệt trong môi trường phức tạp, có thể gây phân tán hoặc suy giảm từ trường như: vật liệu không đồng nhất, cấu trúc bị che chắn, hoặc điều kiện lắp đặt không được đối xứng [6-8].

Để cải thiện hiệu quả truyền năng lượng, nhiều nghiên cứu đã đề xuất ứng dụng vật liệu biến hóa (metamaterials - MMs), đặc biệt là các tấm MMs có độ từ thẩm âm (negative permeability). Các cấu trúc MMs này được chế tạo bằng cách sắp xếp các ô cơ sở có kích thước nhỏ hơn bước sóng làm việc (subwavelength), có khả năng tương tác mạnh với trường điện từ tại tần số cộng hưởng. Việc đặt các tấm MMs gần hoặc chính giữa hai cuộn cộng hưởng có thể làm tăng cường mật độ từ thông tại vị trí thu, từ đó cải thiện hiệu suất truyền năng lượng và giảm tổn hao do rò rỉ trường.

Tuy nhiên, phần lớn các nghiên cứu hiện tại chỉ tập trung vào việc thiết kế cấu trúc ô cơ sở của MMs hoặc tối ưu thông số cộng hưởng bằng cách thay đổi giá trị tụ điện [9-11]. Trong khi đó, vấn đề về điều khiển hình học không gian của toàn bộ tấm vật liệu biến hóa, đặc biệt là theo hướng ba chiều (3D), vẫn chưa được khai thác đầy đủ. Một hạn chế phổ biến của các hệ thống sử dụng MMs cố định là hiện tượng từ trường phân bố không tập trung, dẫn đến suy giảm năng lượng tại các vùng trung tâm của tấm, nơi mà cuộn thu Rx thường được đặt.

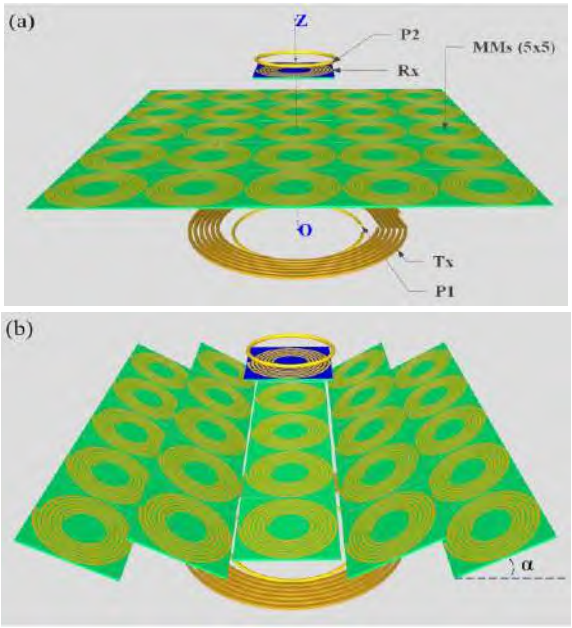
Trước thực tế đó, nghiên cứu này đề xuất một giải pháp đơn giản nhưng hiệu quả: sử dụng cấu hình tấm vật liệu biến hóa có khả năng tái cấu trúc hình học - cụ thể là điều chỉnh góc nghiêng của các ô cơ sở trong tấm vật liệu biến hóa. Thay vì sử dụng các phần tử chủ động, vi điều khiển hoặc kỹ thuật phức tạp, giải pháp này tận dụng hiệu ứng hình học để định hướng lại trường từ, hướng năng lượng về khu vực cần thiết. Đây là một cách tiếp cận linh hoạt, khả thi trong thực tiễn, và dễ triển khai cho các hệ thống WPT sử dụng các cấu trúc cơ khí đơn giản. Bằng việc khảo sát chi tiết ảnh hưởng của các góc nghiêng khác nhau lên phân bố từ trường và hệ số truyền qua (S_{21}), nghiên cứu nhằm mục tiêu tìm ra cấu hình hình học tối ưu cho hệ thống truyền năng lượng không dây sử dụng tấm vật liệu biến hóa. Kết quả không chỉ có ý nghĩa về mặt lý thuyết trong việc hiểu rõ hơn cơ chế điều hướng trường từ trong môi trường cộng hưởng, mà còn mở ra ứng dụng thực tiễn cho các hệ thống truyền năng lượng đa điểm, linh hoạt và hiệu suất cao trong tương lai.

THỰC NGHIỆM

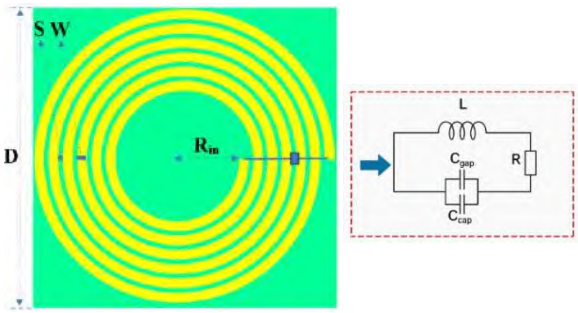
Hệ thống truyền năng lượng không dây tích hợp vật liệu biến hóa (MM-WPT) trong nghiên cứu này gồm có 5 thành phần chính: Ăng ten phát (P1), cuộn cộng hưởng phát (Tx), tấm vật liệu biến hóa (MMs), cuộn cộng hưởng thu (Rx) và ăng ten thu (P2). Cấu hình được bố trí theo trục thẳng đứng (*Oz*) với P1 ở đáy và P2 ở phía trên cùng (Hình 1(a)).

Cuộn cộng hưởng phát được thiết kế dưới dạng cuộn dây xoắn ốc gồm 6 vòng dây có đường kính ngoài 100 mm và chiều dày vòng dây 3 mm. Khoảng cách giữa cuộn Tx và tấm MMs là $d_{Tx\text{-}M}$ = 100 mm. Cuộn cộng hưởng thu có cấu trúc tương tự ô cơ sở và được đặt phía trên tấm MMs với khoảng cách $d_{Rx\text{-}M}$ = 62 mm.

Tấm vật liệu biến hóa được cấu thành từ 25 ô cơ sở bố trí theo ma trận 5×5. Mỗi ô cơ sở là một cuộn dây đồng dạng xoắn ốc 6 vòng phẳng có bán kính trong R_{in} = 13 mm, độ rộng dây W = 2 mm, khoảng cách giữa các dây S = 1 mm và độ dày 0,035 mm. Cuộn dây đồng được đặt trên tấm đế làm bằng vật liệu FR4 có kích thước 64 mm × 64 mm, độ dày 1,6 mm. Để tạo cộng hưởng từ tại tần số làm việc, mỗi ô cơ sở được ghép nối với một tụ điện rời có giá trị C = 95 pF, cấu thành mạch cộng hưởng LC (Hình 2).



Hình 1: Cấu hình hệ thống truyền năng lượng không dây (a) với tấm MM phẳng đồng nhất và (b) MM được tái cấu trúc hình học với góc nghiêng α

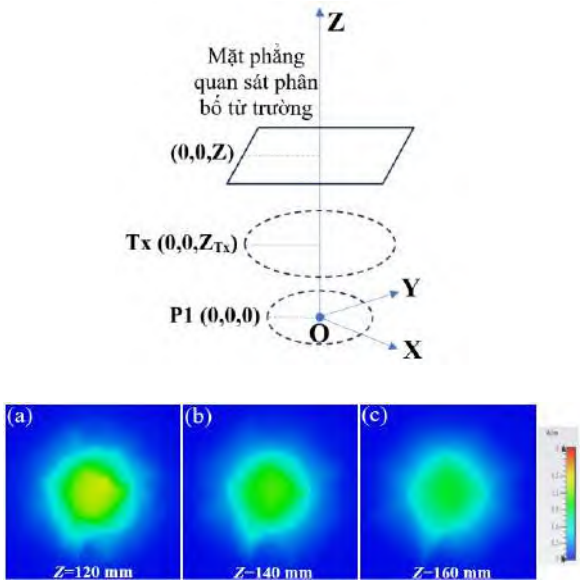


Hình 2: Cấu hình ô cơ sở của tấm vật liệu biến hóa và sơ đồ mạch điện tương đương rút gọn

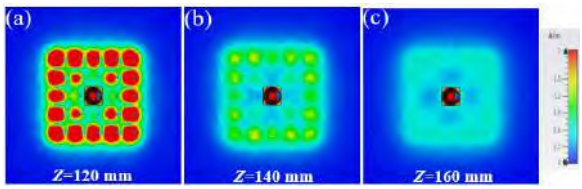
KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Các cấu hình MM-WPT với tấm vật liệu biến hóa được giới thiệu ở phần trên đã được đánh giá mô phỏng bằng phần mềm CST Studio Suite. Trong các mô phỏng này điều kiện biên "open" được sử dụng cho mọi hướng của hệ thống WPT. Hình 3 trình bày các kết quả phân bố từ trường tại mặt cắt Z = 120, 140, 160 mm khi không có tấm vật liệu

biến hóa. Các kết quả cho thấy rằng từ trường có sự suy giảm cường độ tại các bề mặt ở xa cuộn cộng hưởng và từ trường có xu hướng tập trung vào trung tâm của mặt cắt. Điều đó phù hợp với cấu hình của cuộn cộng hưởng.



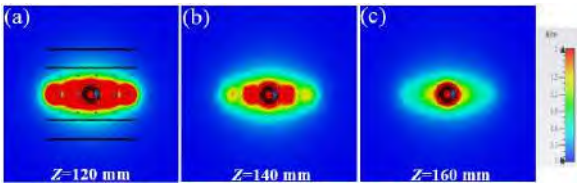
Hình 3: Phân bố từ trường theo trục *Z* của hệ WPT khi không có tấm MM tại khoảng cách (a) 120 mm, (b) 140 mm và (c) 160 mm



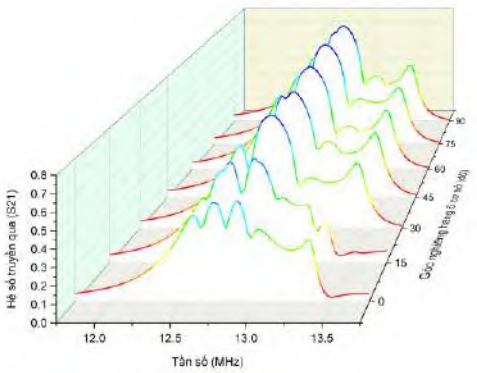
Hình 4: Phân bố từ trường theo trục Z của hệ WPT khi có tấm vật liệu biến hóa - cấu trúc phẳng đồng nhất

Hình 4 minh họa phân bố từ trường của hệ WPT-MMs tại các vị trí như trong Hình 3 khi có tấm MMs phẳng đồng nhất (hàng ô cơ sở không nghiêng, góc α = 0). Đây là trường hợp cơ bản, nơi tất cả ô cơ sở nằm trên mặt phẳng song song với cuộn phát (Tx) và thu (Rx). So với khi không có tấm MMs (Hình 3), từ trường được tăng cường hơn, cụ thể: Tại *Z* = 120 mm (gần tấm MMs) từ trường tương đối đều nhưng cao hơn ở rìa, suy giảm nhẹ trung tâm do tương tác từ tính đồng nhất giữa ô cơ sở. Tại *Z* = 140 mm suy giảm rõ rệt vùng trung tâm. Tại *Z* = 160 mm (gần Rx) từ trường tiếp tục lan tỏa, giảm từ thông đến Rx, hệ số truyền qua $S_{21} \approx 0{,}57$.

Hình 5 minh họa phân bố từ trường khi có tấm MMs tái cấu trúc hình học với các hàng ô cơ sở nghiêng (các hàng rìa nghiêng góc 30°). Điều này tạo ra cấu trúc tấm MMs không đồng nhất về hình học, tận dụng hiệu ứng định hướng để điều khiển trường từ. Tại *Z* = 120 mm từ trường bắt đầu tập trung mạnh hơn về trung tâm so với phân bố tại Hình 4, với cường độ cao ở vùng giữa (hàng ô cơ sở không nghiêng) và giảm dần ra rìa (hàng ô cơ sở nghiêng). Tại *Z* = 140 mm và 160 mm tuy có giảm so với *Z* = 120 mm nhưng từ trường vẫn tập trung mạnh vào trung tâm, tăng mật độ từ thông đến Rx. Tổng thể, phân bố có xu hướng "định xứ" làm giảm tổn hao năng lượng từ trường lan tỏa ra vùng không tải, do đó năng lượng nhận được tại cuộn thu được tăng cường.



Hình 5: Phân bố từ trường theo trục Z của hệ WPT khi có tấm MM - cấu trúc hàng ô cơ sở nghiêng tại khoảng cách (a) 120 mm, (b) 140 mm và (c) 160 mm



Hình 6: Hệ số truyền qua S_{21} khi các hàng ô cơ sở không nghiêng (0°) và nghiêng ở lần lượt 15°, 30°, 45°, 60°, 75°, 90°

Hình 6 cho thấy kết quả so sánh hệ số truyền qua (S_{21}) khi sử dụng tấm MMs cấu trúc phẳng đồng nhất và tấm MMs tái cấu trúc hình học với góc nghiêng α khác nhau. Trường hợp không nghiêng (α = 0°) từ trường phân bố không đều, đặc biệt suy giảm rõ rệt tại vùng trung tâm, giá trị $S_{21} \sim 0{,}57$.

Khi α = 15° từ trường tập trung mạnh hơn về vùng trung tâm, giá trị $S_{21} \sim 0{,}64$ (tăng ~12% so với cấu hình phẳng). Với α = 30°, từ trường phân bố đồng đều và tập trung vào vùng trung tâm và thu được giá trị hệ số truyền qua tối ưu đạt: $S_{21} = 0{,}71$ (tăng 25 % so với cấu hình phẳng).

Kết quả cho thấy, với sự điều khiển linh hoạt về cơ học (nghiêng các ô bên rìa một góc phù hợp, đặc biệt là 30°), hệ thống có thể điều hướng từ trường về trung tâm và tăng hiệu suất truyền dẫn lên hơn 25 % so với cấu hình phẳng truyền thống. Khác với các hướng dùng vật liệu biến hóa có thể điều chỉnh giá trị tụ điện gắn ngoài, giải pháp cơ khí chủ động này có tiềm năng ứng dụng cao do dễ chế tạo, không đòi hỏi mạch điều khiển phức tạp.

KẾT LUẬN

Nghiên cứu này đã chứng minh rằng điều chỉnh hình học các ô cơ sở của tấm vật liệu biến hóa là phương pháp hiệu quả để điều hướng và tập trung từ trường trong hệ thống WPT. Cấu hình có các hàng ô cơ sở nghiêng 30° cho kết quả tốt nhất, mở ra khả năng thiết kế tấm vật liệu biến hóa tái cấu hình theo yêu cầu định hướng truyền năng lượng. Các góc nghiêng khác cũng có thể tăng cường từ trường cho những cấu hình khác của hệ thống WPT sẽ tiếp tục được triển khai nghiên cứu.

Lời cảm ơn: Công trình này được thực hiện với sự hỗ trợ của đề tài Nghiên cứu cơ bản và phát triển vật liệu đặc biệt do Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam tài trợ, mã số NCPTVL.03.24-25.

Tài liệu tham khảo

1. S. Mahmud, M. Hasan, I. Y. Hossain, Bioelectronic Medicine, 10 (2024).
2. W. Onreabroy, S. Piemsomboon, S. Traikunwaranon, N. Wilaiprajuabsang, A. Kaewpradap, World Electric Vehicle Journal, 16(1), 48 (2025).
3. S.R. Khan, S. K. Pavuluri, G. Cummins, M. P. Y. Desmulliez, Sensors, 20(12), 3487 (2020).
4. M. Särestöniemi, M. Hämäläinen, J. Iinatti, IEEE Access, 5, 18845-18856 (2017).
5. J. Lian, X. Qu, X. Chen, C. C. Mi, IEEE JESTPE, 10(1), 128-137 (2022).
6. Z. Gong, Q. Zhang, C. M. Li, Applied Sciences, 10(23), 8506 (2020).
7. L. Xu, S. Chen, J. Yan, ACS Applied Materials & Interfaces, 17(6), 14323-14333 (2025).
8. D. Shan, H. Wang, K. Cao, J. Zhang, Scientific Reports, 12(1), 331 (2022).
9. B.X. Khuyen, L.T.H. Hiep, Q.M. Ngo, V.D. Lam, T.S. Pham, Materials, 15(19), 6583 (2022).
10. T.S. Pham, B.X. Khuyen, V.D. Lam, Journal of Electronic Materials, 50(2), 443-449 (2021).
11. B.H. Nguyen, et al., Crystals, 14(11), 999 (2024).

TỔNG QUAN VỀ CÁC MÔ HÌNH TRƯỜNG PHA CHO VẾT NỨT GIÒN TRONG VẬT LIỆU DỊ HƯỚNG

Trần Công Quang Anh*, Lê Đức Hiển, Nguyễn Thành Nhơn

Khoa Kỹ thuật công trình, Trường Đại học Tôn Đức Thắng,
Số 19 Nguyễn Hữu Thọ, Tân Hưng, Thành Phố Hồ Chí Minh

*Email: 242904001@student.tdtu.edu.vn

Tóm tắt:

Trong nghiên cứu này, chúng tôi trình bày một tổng quan về lý thuyết và bổ sung các khía cạnh tính toán của mô hình trường pha (Phase-Field Models - PFM). So với các phương pháp không liên tục trong mô phỏng vết nứt, PFM có ưu điểm nổi bật là có thể mô tả và xử lý hiệu quả các quá trình phá hủy phức tạp như khởi tạo vết nứt, lan truyền, hợp nhất và phân nhánh, chỉ thông qua một trường vô hướng - trường pha. Đặc biệt, sự xuất hiện và phát triển của vết nứt được xem là kết quả tự nhiên của mô phỏng, thu được bằng cách giải một phương trình vi phân bổ sung liên quan đến trường pha. Phương pháp này không đòi hỏi tiêu chuẩn khởi tạo vết nứt bổ sung, cũng như không cần biểu diễn tường minh bề mặt vết nứt hay thực hiện các quy trình theo dõi vết nứt phức tạp, từ đó giúp việc triển khai trở nên đơn giản hơn. Hơn nữa, PFM đảm bảo tính nhất quán về mặt nhiệt động lực học và có thể dễ dàng mở rộng sang các bài toán đa vật lý (multi-physics) thông qua việc điều chỉnh hàm năng lượng. Bên cạnh phần tổng quan các biến thể khác nhau của PFM, chúng tôi cũng trình bày một số ví dụ số nhằm minh họa tính hiệu quả của phương pháp này.

Từ khóa: Mô hình trường pha, vết nứt giòn, vật liệu dị hướng, phần tử hữu hạn, composite.

GIỚI THIỆU

Vết nứt là một dạng phá hủy nghiêm trọng trong vật liệu và kết cấu kỹ thuật và việc phòng ngừa nó là một yêu cầu cơ bản trong thiết kế kỹ thuật. Mô phỏng số các quá trình vết nứt thường được sử dụng trong các lựa chọn thiết kế. Tuy nhiên, vết nứt là một quá trình phức tạp và khó mô tả chính xác trong thực tế. Do đó, sử dụng các mô hình tính toán là rất cần thiết để mô phỏng và dự đoán vết nứt ban đầu, vết nứt lan truyền và vết nứt phân nhánh trong các ứng dụng kỹ thuật thực tế.

Trong những năm gần đây, các mô hình trường pha (PFM) cho vết nứt đã có những phát triển đáng kể, nó thể hiện khả năng mạnh mẽ trong việc giải quyết một loạt các vấn đề phá hủy và vết nứt phức tạp ở cả vật liệu giòn và dẻo. Như một loại mô hình vết nứt biến phân, PFM trong cộng đồng cơ học bắt nguồn từ nguyên lý biến phân đàn hồi tuyến tính do Francfort và Marigo đề xuất [1]. Theo nguyên lý này, đường đi thực tế của vết nứt được xác định bằng cách tối thiểu hóa tổng thế năng, qua đó khắc phục một hạn chế quan trọng của lý thuyết năng lượng Griffith cụ thể là giả định tiên quyết về sự tồn tại sẵn của vết nứt với quỹ đạo đã được xác định rõ ràng.

Các mô hình PFM chuẩn hóa được trình bày ở trên thường được gọi là mô hình đẳng hướng, trong đó ứng xử phá hủy do kéo và nén không được phân biệt. Do đó, trong các mô hình này, vết nứt có thể khởi tạo và lan truyền ngay cả dưới tải trọng nén, trong khi điều kiện tiếp xúc trên bề mặt vết nứt (đối với các vết nứt kín) không được tự động thỏa mãn. Để khắc phục những vấn đề này, Amor và cộng sự [2], Miehe và cộng sự [3],… đã đề xuất một số mô hình dị hướng xem xét sự phân tách kéo - nén của mật độ năng lượng đàn hồi. Amor và cộng sự [2] đã giới thiệu một phương pháp phân tích bổ sung của tensor biến dạng thành các phần thể tích và phần lệch, sau đó phân tích năng lượng đàn hồi thành các phần kéo và nén. Trong mô hình này, phân tích năng lượng đàn hồi chỉ được thực hiện cho phần thể tích, và phần lệch tổng thể được giả định là đóng góp vào năng lượng đàn hồi kéo. Tuy nhiên, ba biến dạng lệch chính có thể có giá trị âm, điều này cho thấy năng lượng biến dạng lệch nén cũng được tính đến. Khác với mô hình của Amor, Miehe và cộng sự [3] đã áp dụng phương pháp phân tích phổ của tensor biến dạng, phân tích năng lượng đàn hồi thành các phần chịu kéo và chịu nén, và áp đặt một sự suy giảm (degradation) phần chịu kéo. Tuy nhiên, một mối liên hệ phi tuyến cao đã được đưa vào mô hình này, điều này có thể dẫn đến chi phí tính toán cao.

Việc bổ sung các phương pháp số cho mô hình PFM có tầm quan trọng đặc biệt trong việc cải thiện độ chính xác, hiệu quả và độ tin cậy của các mô phỏng. Các phương trình chủ đạo của PFM có thể được giải bằng các phương pháp số như phương pháp phần tử hữu hạn (FEM) [4], phương pháp không lưới (Meshfree) [5], phân tích đẳng hình học

(IGA) [6] và phương pháp động lực học cận biên (Peridynamic) [7], trong đó FEM được sử dụng phổ biến nhất.

Các phương pháp PFM đã được chứng minh là rất hiệu quả. Nhiều đặc tính vật liệu khác nhau có thể được xem xét trong các mô hình như tính dị hướng (anisotropy) của vật liệu [8], tính không đồng nhất (heterogeneity) [9], tính đàn hồi dẻo (elastoplasticity) [10], tính nhớt đàn hồi (viscoelasticity) [11], kết hợp tải trọng cơ nhiệt [12]. Ngoài ra, các phương pháp PFM đã xử lý nhiều trường hợp vết nứt khác nhau như: nứt động (dynamic cracking) [13], vết nứt hỗn hợp [14] và vết nứt nén-cắt (compressive-shear fracture) [15],... Các phương pháp PFM đã được mở rộng để nghiên cứu các vấn đề phá hủy và nứt gãy của nhiều loại vật liệu cụ thể như vật liệu composite, bê tông, đá, ceramic, vật liệu sinh học và polyme.

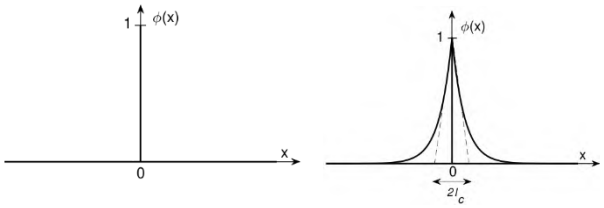
Trong báo cáo này, chúng tôi xem xét các ứng dụng của mô hình PFM trong việc mô hình hóa vết nứt trong vật liệu dị hướng. Trước tiên, chúng tôi tóm tắt những nguyên tắc cơ bản của mô hình trường pha từ lý thuyết đến thực tiễn. Sau đó, chúng tôi thảo luận về các lý thuyết mới được phát triển gần đây, đặc biệt quan trọng đối với việc mô hình hóa vật liệu dị hướng. Báo cáo cũng trình bày các ví dụ về các ứng dụng điển hình của trường pha trong các vấn đề khoa học cụ thể cho bài toán vết nứt giòn trong vật liệu dị hướng.

CƠ SỞ CỦA MÔ HÌNH TRƯỜNG PHA CHO VẾT NỨT GIÒN

Hai loại mô hình PFM dùng cho mô phỏng vết nứt trong cộng đồng cơ học và vật lý. Trong cộng đồng vật lý, các mô hình đứt gãy trường pha chủ yếu được rút ra từ phương trình Landau-Ginzburg, khác với lý thuyết đứt gãy của Griffith. Sau đây, chúng tôi tập trung vào các mô hình gãy trường pha trong cộng đồng cơ học, được mở rộng từ lý thuyết nứt gãy của Griffith và áp dụng tham số thang độ dài để điều chỉnh vết nứt rõ ràng (sharp crack) thành vết nứt khuếch tán (diffusive crack).

Mô hình trường pha cho vết nứt giòn

Chúng ta xét một thanh vô hạn có chiều dài $L=(-\infty,+\infty)$, thanh này bị gãy hoàn toàn do một vết nứt tại x = 0. Vết nứt rõ ràng có thể được mô tả bằng hàm không liên tục $\phi(x)\in[0,1]$ được mô tả như trong Hình 1a. Vết nứt khuếch tán được sắp xỉ bằng hàm mũ như trong hình Hình 1b.



(a) (b)

Hình 1: Biểu diễn vết nứt rõ ràng (a) và vết nứt khuếch tán (b)

Xấp xỉ trường pha bậc hai của một vết nứt rõ ràng được biểu thị như sau:

$$\phi(x)=e^{-\frac{|x|}{l_c}} \tag{1}$$

trong đó: l_c là tham số tỷ lệ chiều dài biểu thị chiều rộng vết nứt. Bề mặt vết nứt ban đầu Γ_c có thể được biểu thị như sau:

$$\Gamma_c=\int_\Omega \gamma_c(\phi,\nabla\phi)\,d\Omega;\quad \gamma_c(\phi,\nabla\phi)=\frac{1}{2l_c}\left(\phi^2+l_c^2|\nabla\phi|^2\right) \tag{2}$$

trong đó: $\gamma_c(\phi,\nabla\phi)$ là hàm mật độ bề mặt vết nứt. Để mô hình hóa tính dị hướng trong vật liệu composite, một tenor bậc hai đối xứng, $\boldsymbol{\omega}=\mathbf{I}+\beta(\mathbf{I}-\mathbf{M}\otimes\mathbf{M})$, được đưa vào hàm mật độ bề mặt vết nứt γ như sau:

$$\gamma(\phi,\nabla\phi,\boldsymbol{\omega})=\frac{1}{2l_c}\left[\phi^2+l_c^2\boldsymbol{\omega}:(\nabla\phi\otimes\nabla\phi)\right] \tag{3}$$

trong đó: **M** là vectơ đơn vị vuông góc với mặt phẳng phân cắt ưu tiên, **I** là tensor đồng nhất bậc hai và α là tham số phạt để kiểm soát hướng phát triển vết nứt dọc theo mặt phẳng phân cắt. Trong trường hợp vết nứt đẳng hướng (α = 0), tensor bậc hai có thể được viết như sau:

$$\omega=\begin{bmatrix}1+\alpha\sin^2(\theta) & -\alpha\cos(\theta)\sin(\theta)\\ -\alpha\cos(\theta)\sin(\theta) & 1+\alpha\cos^2(\theta)\end{bmatrix};\quad \mathbf{M}=\begin{bmatrix}\cos(\theta)\\ \sin(\theta)\end{bmatrix} \tag{4}$$

trong đó: θ là hướng của vết nứt.

Phương trình chủ đạo

Mô hình trường pha, bắt nguồn từ công thức biến thiên của lý thuyết vết nứt giòn của Griffith, xem vết nứt là một quá trình giảm thiểu tổng hàm năng lượng:

$$E_{\text{total}}(\boldsymbol{u},\phi)=E_{\text{b}}+E_{\text{c}}-E_{\text{ext}} \tag{5}$$

trong đó: **u** là trường chuyển vị, E_b là năng lượng khối, E_c năng lượng bề mặt vết nứt, E_{ext} là lực ngoài. Ba năng lượng phân phối được mô tả như sau:

$$\begin{cases} E_{\mathrm{b}} = \int_{\Omega} \psi\left(\boldsymbol{\varepsilon},\ \phi\right) \mathrm{d}\Omega \\ E_{\mathrm{c}} = \int_{\Gamma_{\mathrm{c}}} G_{\mathrm{c}} \mathrm{d}\Gamma \approx \int_{\Omega} \dfrac{G_{\mathrm{c}}}{2l_{\mathrm{c}}} \left[\phi^2 + l_{\mathrm{c}}^2 \boldsymbol{\omega} : \left(\nabla\phi \otimes \nabla\phi\right)\right] \mathrm{d}\Omega \\ E_{\mathrm{ext}} = \int_{\Omega} \boldsymbol{b} \cdot \boldsymbol{u} \mathrm{d}\Omega + \int_{\Gamma_{\mathrm{t}}} \bar{\boldsymbol{t}} \cdot \boldsymbol{u} \mathrm{d}\Gamma \end{cases} \tag{6}$$

trong đó: ψ là mật độ năng lượng biến dạng đàn hồi, ε là biến dạng, G_c là tốc độ giải phóng năng lượng, **b** là lực thể tích và $\bar{t}$ là lực kéo.

Phương trình chủ đạo của vết nứt trường pha được mô tả như sau:

$$\begin{cases} \nabla \cdot \boldsymbol{\sigma} + \boldsymbol{b} = \boldsymbol{0} \\ 2\left(1-\phi\right)\psi^{+} - \dfrac{G_{\mathrm{c}}}{l_{\mathrm{c}}} \left\{\phi - l_{\mathrm{c}}^2 \left[\Delta\phi + \alpha(\Delta\phi - \mathbf{M} \otimes \mathbf{M} : \nabla\nabla\phi)\right]\right\} = 0 \end{cases} \tag{7}$$

và điều kiện biên:

$$\begin{cases} \boldsymbol{u} = \bar{\boldsymbol{u}} & \text{on } \Gamma_{\mathrm{u}} \\ \boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{n} = \bar{\boldsymbol{t}} & \text{on } \Gamma_{\mathrm{t}} \\ \nabla\phi \cdot \boldsymbol{n} = 0 & \text{on } \partial\Omega \end{cases} \tag{8}$$

trong đó: σ là tensor ứng suất Cauchy bị suy giảm và $\bar{u}$ là chuyển vị được áp đặt.

Mô hình trường pha cho cơ - nhiệt kết hợp

Biểu thức cho phương trình cân bằng năng lượng trong môi trường dị hướng trình bày như sau:

$$\rho C_{\mathrm{p}} \frac{\partial T}{\partial t} + \nabla \cdot \boldsymbol{J} = \bar{Q} \tag{9}$$

trong đó, $\bar{Q}$ là nhiệt lượng tỏa ra trên một đơn vị thể tích, **J** là thông lượng nhiệt, ρ là mật độ vật liệu, C_p là nhiệt dung, và T là trường nhiệt độ. Thông lượng nhiệt được định nghĩa theo Định luật Fourier như sau:

$$\boldsymbol{J} = -g\left(d\right)\boldsymbol{\kappa}_0 \cdot \nabla T \tag{10}$$

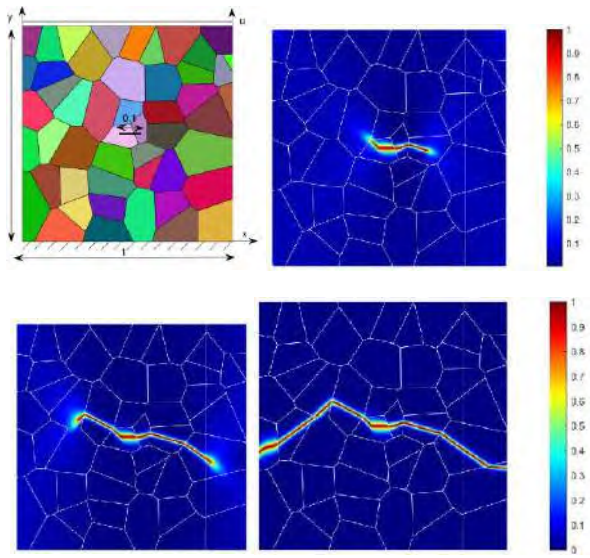
trong đó, $\boldsymbol{\kappa}_0$ là tensor bậc hai biểu diễn độ dẫn nhiệt dị hướng. Phương trình cân bằng và phương trình tiến triển vết nứt được thể hiện như sau

$$\begin{cases} \nabla \cdot \boldsymbol{\sigma}_{\mathrm{e}} + \boldsymbol{b} = \boldsymbol{0} \\ 2\left(1-d\right)H_{\mathrm{e}} - \dfrac{G_{\mathrm{c}}}{l_{\mathrm{c}}} \left\{\phi - l_{\mathrm{c}}^2 \left[\Delta\phi + \alpha(\Delta\phi - \mathbf{M} \otimes \mathbf{M} : \nabla\nabla\phi)\right]\right\} = 0 \end{cases} \tag{11}$$

VÍ DỤ SỐ

Sự lan truyền vết nứt trong cấu trúc đa tinh thể

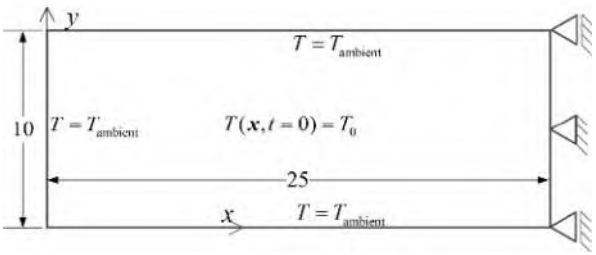
Ví dụ này trình bày sự lan truyền của vết nứt dị hướng trong cấu trúc đa tinh thể chứa 50 grains và vết nứt phát triển ở các giai đoạn khác nhau như trong Hình 2. Các đặc tính vật liệu được cho như sau: λ = 121,15×10^3 N/mm^2 và μ = 80,77×103 N/mm^2, tốc độ giải phóng năng lượng G_c = 2,7 N/mm^2 và tham số chiều dài l_0 = 0,006 mm.



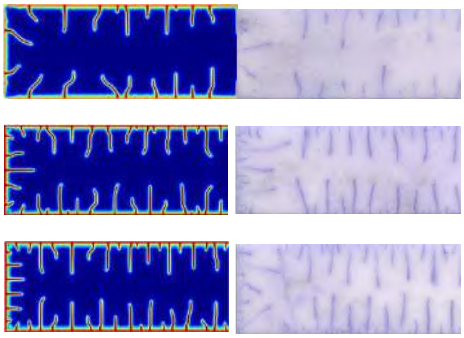
Hình 2: Vết nứt phát triển trong các giai đoạn khác nhau: u = 1,01×10^{-2} mm, u = 1,02×10^{-2} mm và u = 1,04×10^{-2}mm

Một tấm ceramic chịu tải trọng sốc nhiệt

Hình 3, thể hiện mô hình của tấm ceramic chịu tải trọng nhiệt. Tính chất vật liệu của mẫu ceramic như sau: E = 370 GPa, ν = 0,3, G_c = 42,47 J/m^2, ρ = 3980 kg/m^3, κ = 31 W/(m K), Cp = 880 J/(kg K), và α = 7,5 × 10^{-6} K^{-1}. Hình 4, thể hiện kết quả mô phỏng vết nứt phát triển và kết quả thực nghiệm ở các nhiệt độ khác nhau.



Hình 3: Sơ đồ hình học và điều kiện biên của tấm ceramic chịu sốc nhiệt



(a) **(b)**

Hình 4: (a) Kết quả mô phỏng và (b) Kết quả thực nghiệm của vết nứt lan truyền ở các nhiệt độ khác nhau: 300℃, 500 ℃ và 600 ℃ (từ trên xuống dưới)

KẾT LUẬN

Báo cáo này trình bày bức tranh tổng quan và một số phát triển gần đây của PFM trong việc mô hình hóa vết nứt ban đầu và lan truyền. Các mô hình được sử dụng đều nhất quán về mặt nhiệt động lực học và dự đoán sự lan truyền vết nứt trong vật liệu đồng nhất và dị hướng dưới nhiều điều kiện tải trọng khác nhau, nhiều trường vật lý và phi tuyến tính hình học. So với các phương pháp nứt mô phỏng vết nứt khác, mô hình PFM không yêu cầu bổ sung để theo dõi các bề mặt nứt gãy bằng thuật toán và do đó, cần ít chi phí tính toán hơn. Sự phân nhánh và kết hợp vết nứt trong vật liệu có hình dạng 2D và 3D tùy ý có thể được mô phỏng dễ dàng bằng mô hình PFM. Ngoài ra, các mô hình PFM cho các vết nứt giòn được mở rộng để giải quyết các bài toán phức tạp hơn như các vết nứt dẻo và các bài toán đa trường vật lý. Tuy nhiên, vẫn còn nhiều khía cạnh của PFM đối với vết nứt phát triển cần được nghiên cứu sâu hơn trong tương lai như trong vật liệu betong siêu cường độ (UHPC), sự gãy mỏi của các cấu trúc composite dưới tải trọng tuần hoàn, một cách tiếp cận khả thi khác để tăng tốc quá trình mô hình hóa là phương pháp dựa trên học sâu.

Lời cảm ơn: Nghiên cứu này được hỗ trợ bởi Quỹ Phát triển khoa học và công nghệ Quốc gia (Nafosted) mã số 107.03-2024.09.

Tài liệu tham khảo

1. G.A. Francfort and J.J. Marigo, Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 46, 8, 1319-1342 (1998).
2. H. Amor, J.-J. Marigo, and C. Maurini, Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 57, 8, 1209-1229 (2009).
3. Miehe, C., M. Hofacker, and F. Welschinger, Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering, 199, 45, 2765-2778 (2010).
4. G. Molnár and A. Gravouil, Finite Elements in Analysis and Design, 130, 27-38 (2017).
5. F. Amiri, et al., Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering, 312, 254-275 (2016).
6. M.J. Borden, et al., Computer Methods in AppliedMechanics and Engineering, 217-220, 77-95 (2012).
7. P. Roy, et al., International Journal of Mechanical Sciences, 128-129, 181-193 (2017).
8. S. Teichtmeister, et al., International Journal of Non-Linear Mechanics, 97, 1-21 (2017).
9. A.C. Hansen-Dörr, et al., Engineering Fracture Mechanics, 232, 107004.
10. C., Miehe, et al., Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering, 294, 486-522 (2015).
11. R.H. Shen et al., Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering, 346, 862-890 (2019).
12. D. Li et al., Engineering Fracture Mechanics, 268, 108444 (2022).
13. N. Nguyen-Thanh et al., Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering, 444, 118110 (2025).
14. Q. Wang, et al., Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering, 370, 113270 (2020).
15. S. Zhou et al., Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering, 355, 729-752 (2019).

NGHIÊN CỨU KHẢ NĂNG LIÊN KẾT VỚI HYDRO CỦA HỆ NANOCLUSTERS HỢP KIM Au_nCr ($n \leq 9$) BẰNG PHƯƠNG PHÁP PHIẾM HÀM MẬT ĐỘ

Nguyễn Thị Mai*, Nguyễn Thị Huyền

Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, Số 18 Hoàng Quốc Việt, Nghĩa Đô, Hà Nội

*Email: maint@ims.vast.ac.vn

Tóm tắt

Khả năng liên kết với H_2 được nghiên cứu hệ thống ở tất cả các vị trí tiềm năng trên các cụm nguyên tử Au_nCr (n = 1-9), bao gồm: hấp phụ trên nguyên tử Au, nguyên tử Cr, trên các vị trí cầu nối Au-Au, Au-Cr, trên các bề mặt ngoại diện của cả cụm nguyên tử dựa trên phương pháp lý thuyết phiếm hàm mật độ (DFT). Kết quả nghiên cứu của chúng tôi cho thấy cấu trúc hình học của các cụm nguyên tử Au_nCr hầu như vẫn giữ nguyên dạng trong quá trình liên kết với hydro. Một phân tích toàn diện chỉ ra rằng cấu hình hấp phụ ưa thích được điều chỉnh bởi nhiều yếu tố, bao gồm vị trí hấp phụ, độ âm điện tương đối và số phối trí của các nguyên tử. Tính toán giá trị năng lượng liên kết trung bình cho thấy Au_7Cr-H_2/Au_7Cr-2H và các cụm nguyên tử Au_9Cr-H_2/Au_9Cr-2H tương đối ổn định hơn, phù hợp với độ ổn định cao của các cụm nguyên tử Au_7Cr và Au_9Cr.

Từ khóa: Phiếm hàm mật độ, kim loại chuyển tiếp, hydro.

GIỚI THIỆU

Hiện nay, năng lượng hydrogen có xu hướng trở thành giải pháp năng lượng thay thế đầy tiềm năng cho năng lượng hoá thạch do các ưu điểm như sạch, có thể tái tạo và thậm chí là vô tận. Do đó, phát triển vật liệu và công nghệ năng lượng hydrogen là một trong những hướng nghiên cứu được nhiều quốc gia đặc biệt quan tâm. Tuy nhiên, một trong những thách thức cần phải giải quyết trước khi năng lượng hydro có thể ứng dụng vào thực tế đó là làm sao để tích trữ hydro sau khi sản xuất và trong khi vận chuyển một cách hiệu quả và an toàn. Tích trữ hydro trong vật liệu ở dạng rắn là một trong những cách tiếp cận mới và tiên tiến so với tích trữ truyền thống dạng lỏng và dạng khí khi không cần áp suất quá cao (như dạng khí) hay nhiệt độ quá thấp (như dạng lỏng). Trong hệ thống các nguyên tử kim loại quý, hệ nguyên tử vàng được xem như một giải pháp phù hợp nhất khi xem xét tổng thể tính ổn định, tính phổ biến và tính kinh tế của chúng so với các hệ nguyên tử platinum. Mỗi nguyên tử vàng đóng vai trò là một đơn xúc tác nhân tạo trong quá trình xúc tác, ở dạng khối Au được biết đến trơ về mặt hóa học, tuy nhiên ở kích thước 22 nm, cụm nguyên tử Au_n lại thể hiện hoạt tính xúc tác cao [1, 2]. Gần đây, các cụm nguyên tử vàng được pha tạp với các nguyên tử kim loại chuyển tiếp được đặc biệt quan tâm vì các tính năng hấp phụ hấp dẫn vì chúng mang lại khả năng biến đổi điện tử và hình học so với các nguyên tử nguyên chất [3-6]. Sự hấp phụ H_2 trên các cụm nguyên tử hợp kim Au đã được triển khai rộng rãi bằng các phương pháp khác nhau [7-10]. Những hiểu biết sâu sắc cùng các kết quả của các nhóm nghiên cứu khác đã khẳng định tiềm năng của các cụm nguyên tử vàng trong vai trò xúc tác, từ đó thúc đẩy các nhà khoa học khám phá mối quan hệ hoạt động xúc tác - cấu trúc của các cụm nguyên tử mà có thể tổng hợp trong dung dịch bằng phương pháp hóa. Trong số các nguyên tử kim loại chuyển tiếp, nguyên tử Crom xuất hiện như một trường hợp đặc biệt bởi cấu hình chứa nhiều điện tử hóa trị chưa ghép cặp (Cr : $[Ar]3d^54s^1$). Gần đây, các cụm nguyên tử Au nguyên chất pha tạp với nguyên tố Cr đã được nghiên cứu một cách tổng quát cả về cấu trúc hình học lẫn cấu trúc điện tử [3]. Các kết quả báo cáo cho thấy, trong quy luật hình thành và phát triển cấu trúc điện tử của các cụm nguyên tử Au_nCr, các điện tử 3*d*-Cr tham gia đóng góp một phần vào lớp vỏ điện tử tự do của các cụm nguyên tử, phụ thuộc vào kích thước cụm nguyên tử. Các điện tử 3*d* còn lại trên nguyên tử Cr có xu hướng không kết cặp và di chuyển cục bộ. Với cấu hình điện tử chứa đồng thời lớp vỏ điện tử tự do và các điện tử chưa ghép cặp trên nguyên tử kim loại chuyển tiếp như vậy có thể thấy các cụm nguyên tử này có tiềm năng xúc tác và tâm xúc tác nằm trên nguyên tử kim loại chuyển tiếp Cr. Do đó, trong nghiên cứu này chúng tôi tiến hành nghiên cứu khả năng tương tác với hydro của các cụm nguyên tử vàng pha tạp nguyên tử kim loại chuyển tiếp Cr phụ thuộc vào kích thước.

PHƯƠNG PHÁP

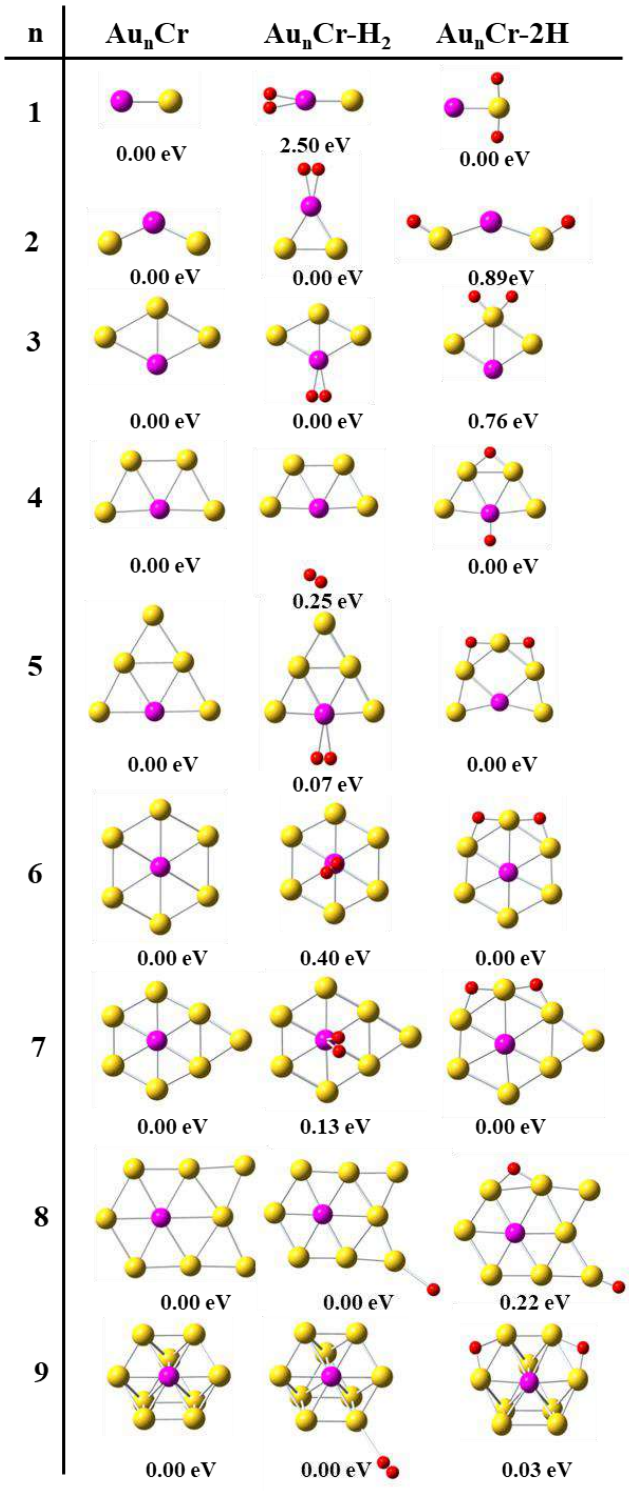
Phương pháp phiến hàm mật độ (Density Functional Theory, DFT) được sử dụng để nghiên cứu cấu trúc và đánh giá khả năng liên kết với hydro của các cụm nguyên tử Au_nCr [11]. Để nghiên cứu cấu trúc của các cụm nguyên tử $Au_nCr@H_2$ chúng tôi đã sử dụng phần mềm Gaussian phiên bản 09 [12, 13] và dùng phần mềm hỗ trợ là Gaussview. Cấu trúc hình học của các cụm nguyên tử $Au_nCr@H_2$ được tối ưu với phiếm hàm và bộ hàm cơ sở B3P86/6-311+G(d) [14-16]. Chúng tôi sử dụng các cấu trúc Au_nCr ổn định nhất để xây dựng các cấu hình hấp thụ hydro tiềm năng. Một phân tử hydro đơn lẻ hoặc hai nguyên tử hydro được đưa vào các vị trí khác nhau trong các cấu trúc Au_nCr đã được tối ưu hóa để khám phá các cấu hình ổn định nhất. Để đảm bảo tính ổn định của cấu trúc và xác nhận sự tồn tại của các cấu hình này dưới dạng cực tiểu năng lượng trên bề mặt thế năng, tần số rung động của chúng đã được tính toán và kiểm tra. Hơn nữa, tất cả các bội số spin có thể đã được xem xét cho từng hình học để đảm bảo độ tin cậy của quá trình tối ưu hóa trạng thái cơ bản.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Đầu tiên, một số lượng lớn các đồng phân hình học và spin khác nhau của các cụm nguyên tử Au_nCr hấp phụ H_2 được tính toán tối ưu hóa hình học kèm theo các phép tính năng lượng với mức lý thuyết phù hợp nhất B3P86/6-311+G(d) được lựa chọn. Hình 1 trình bày các cấu trúc được tối ưu hóa cho cả hai cấu hình hấp phụ phân tử (Au_nCr-H_2) và phân ly (Au_nCr-2H) với n = 1-9.

Kết quả tối ưu hóa hình học cho thấy sự hấp phụ hydro hầu như không làm thay đổi cấu trúc của các cụm nguyên tử Au_nCr. Các phép tính của chúng tôi cho thấy các vị trí hấp phụ hydro ổn định bao gồm: thứ nhất là hấp phụ tại vị trí nguyên tử Cr với kích thước n = 2, 3 và 4, thứ hai là hấp phụ tại vị trí nguyên tử Au ở các kích thước n = 1, 8, và 9, thứ ba là hấp phụ tại vị trí cầu nối Au-Au tại các kích thước n = 4, 5, 6 và 7. Sự hấp phụ trên các vị trí cầu nối Cr-Au cho thấy kém ổn định hơn. Nếu các cụm nguyên tử bắt đầu hấp thụ H_2 như một phân tử, sự phân ly sau đó của H_2 có thể làm chuyển đổi cấu trúc ban đầu của chúng [17-20]. Tuy nhiên, các cấu trúc Au_nCr hầu như giữ nguyên dạng khi H_2 bị hấp phụ phân ly, ngoại trừ Au_4Cr-2H, Au_5Cr-2H và Au_8Cr-2H cấu trúc bị biến dạng nhẹ.

Cụm nguyên tử Au_nCr-H_2 (n = 2,3) phân tử hydro tạo liên kết với nguyên tử Cr đỉnh hơn là nguyên tử Au. Sự giải thích hợp lý cho sự ưu tiên liên kết của phân tử hydro với nguyên tử Cr đỉnh là do độ âm điện (χ) của chúng.



Hình 1: Cấu trúc hình học bền vững và năng lượng tương đối (eV) của các cụm nguyên tử Au_nCr, Au_nCr –H_2 và Au_nCr-2H, quả cầu màu vàng, hồng, đỏ tương ứng với các nguyên tử Au, Cr và H

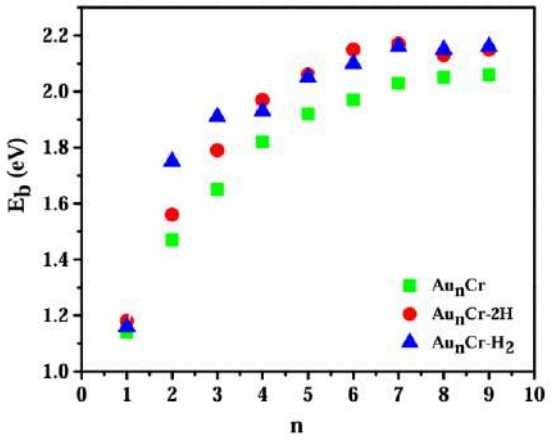
Theo Pauling, χ_{Cr} là 1,6 và χ_{Au} là 2,54 trong khi của H là 2,1. Đối với cụm nguyên tử Au_4Cr-2H, một

nguyên tử H liên kết với vị trí cầu nối Au-Au trong khi một nguyên tử H còn lại ưa thích vị trí đỉnh Cr. Trong khi vị trí hấp phụ hydro rõ ràng bị chi phối bởi độ âm điện khác nhau, số phối trí nguyên tử N cũng đóng một vai trò quan trọng. Điều đó có nghĩa là số phối trí của một nguyên tử càng ít, thì sự hấp phụ trên nó càng thuận lợi. Với quy luật này, người ta có thể hiểu được trường hợp của Au_8Cr - H_2 và Au_9Cr-H_2 trong đó phân tử hydro bị hấp phụ vào một nguyên tử Au đỉnh (N_{Au} = 2, 4) dễ dàng hơn so với tạp chất Cr (N_{Cr} = 6, 9). Tương tự, Au_nCr-2H (n = 1, 4, 5, 6 và 7) trong đó các nguyên tử H thích vị trí cầu nối giữa hai nguyên tử Au đỉnh hơn chứ không phải là các vị trí cầu nối Cr-Au. Kết quả tương tự đã được báo cáo đối với các phản ứng hấp phụ hydro trên Al_nRh^+, $Al_nRh_2^+$, Al_nCr, Au_9TM^+, Au_nY và các cụm nguyên tử Ag_nCr [17, 18, 21-23], trong số phối trí thấp của nguyên tử tạp chất là một yếu tố ảnh hưởng đến việc xác định các vị trí hấp phụ thuận lợi.

Bảng 1: Độ dài liên kết H–H $d_{(H–H)}$ (tính bằng Å) đối với hấp phụ phân tử và phân ly hydro trên các cụm nguyên tử Au_nCr (n = 1-9)

	d(H-H)		*d*(H_2-Au/Cr)	*d*(H-Au/Cr)
	-H_2	-2H	-H_2	-2H
AuCr	0,77	3,35	1,96	1,68
Au_2Cr	0,77	7,79	1,96	1,60
Au_3Cr	0,76	2,17	2,10	1,60
Au_4Cr	0,75	5,36	4,0	1,80/1,65
Au_5Cr	0,75	3,56	2,34	1,78
Au_6Cr	0,75	3,53	2,85	1,77
Au_7Cr	0,75	3,51	2,88	1,76
Au_8Cr	0,75	8,80	2,73	1,60
Au_9Cr	0,75	6,36	3,0	1,73

Lưu ý rằng tương tác giữa các cụm nguyên tử Au_n-Cr và H_2 không làm thay đổi độ dài liên kết H–H, vào khoảng 0,75-0,77 Å (Bảng 1), so với độ dài của các phân tử hydro cô lập (khoảng 0,75 Å). (42). Độ dài liên kết giữa Au_nCr và H_2 xác nhận cơ chế hấp phụ vật lý của phân tử hydro trên các cụm nguyên tử. Trong khi đó, có sự thay đổi khoảng cách H_2–Au/H_2-Cr từ 1,96-4,0 Å. Trong cấu hình hấp phụ hóa học, phân tử hydro bị hấp phụ tiến triển trên bề mặt cụm nguyên tử, với khoảng cách H–H tăng đáng kể trong khoảng 2,17-8,80 Å, cho thấy sự phân ly hoàn toàn. Điều này hoàn toàn phù hợp với kết quả trình bày trong Hình 1, trong đó liên kết yếu hơn giữa H_2 và các cụm nguyên tử được thể hiện bằng sự thay đổi từ 1,96-4,0 Å đối với độ dài liên kết H_2–Au/Cr, trong khi sau khi phân tách khoảng cách H–Au/Cr là khoảng 1,60-1,80 Å phụ thuộc vào cấu hình cụm nguyên tử.



Hình 2. So sánh năng lượng liên kết trên mỗi nguyên tử (BE, tính bằng eV) đối với các cụm nguyên tử Au_nCr, Au_nCr–H_2 và Au_nCr–2H.

Sự bền vững thường được coi là một thông số quan trọng để có thể xác định được các cụm nguyên tử bền vững, phụ thuộc vào kích thước và từ đó xác định được cơ chế phản ứng của phức chất bị hấp thụ. Về vấn đề này, năng lượng liên kết trung bình trên mỗi nguyên tử (E_b) có thể được sử dụng như một thước đo đáng tin cậy để xác định sự bền vững tương đối của các cụm nguyên tử. E_b được định nghĩa là năng lượng trung bình trên mỗi nguyên tử trong quá trình hình thành một cụm nguyên tử từ tất cả các nguyên tử cấu thành tự do. Năng lượng trung bình của mỗi nguyên tử trong các phân tử Au_nCr-H_2 và sự hấp phụ hai đơn nguyên tử Au_nCr-2H có thể được biểu diễn như sau:

$$E_b(Au_nCr - H_2) = \frac{1}{n+3}[nE_{Au} + E_{Cr} + 2E_H - E(Au_nCr - H_2)] (1)$$

$$E_b(Au_nCr - 2H) = \frac{1}{n+3}[nE_{Au} + E_{Cr} + 2E_H - E(Au_nCr - 2H)] (2)$$

trong đó: E là tổng năng lượng của các nguyên tử hoặc cụm nguyên tử. Hình 2 hiển thị sự biến đổi giá trị E_b đối với cả hai cụm nguyên tử Au_nCr-H_2 và Au_nCr-2H ở các kích thước. Có thể thấy rằng, đối với cả hai cụm nguyên tử Au_nCr-H_2 và Au_nCr-2H đều có giá trị E_b dao động trong khoảng từ 1,16-2,16 eV. Trong khi đó, giá trị E_b đối với các cụm nguyên tử Au_nCr thấp hơn đáng kể (1,14-2,06 eV [3]). Một đặc điểm thú vị nữa là các giá trị E_b của các cụm nguyên tử Au_nCr-H_2 cao hơn giá trị tương ứng của

các cụm nguyên tử Au_nCr-2H tại n = 2, 3, 8 và 9, cho thấy sự hấp thụ phân tử dường như thuận lợi hơn ở các kích thước này. Ngoài ra, các cực đại năng lượng liên kết xuất hiện tại các kích thước n = 9 đối với Au_nCr-H_2 và n = 7 đối với Au_nCr-2H, phù hợp với sự ổn định tương đối cao của các cụm nguyên tử Au_7Cr, và Au_9Cr.

KẾT LUẬN

Trong công trình này, chúng tôi đã nghiên cứu sự tương tác giữa phân tử H_2 và các cụm nguyên tử Au_nCr (n = 1-9) bằng cách sử dụng tính toán DFT. Cấu trúc hình học, sự ổn định và phản ứng đối với H_2 đã được quan sát thấy. Các kết quả tính toán cho thấy cấu trúc hình học của các cụm nguyên tử, độ âm điện và số phối trí của tạp chất Cr đóng vai trò quyết định trong việc xác định quá trình hấp phụ H_2 của các cụm nguyên tử Au_nCr. Các cấu trúc hình học Au_nCr ổn định được giữ nguyên dạng trong quá trình hấp phụ của H_2 phân tử hoặc đơn nguyên tử. Tính toán giá trị năng lượng liên kết trung bình cho thấy Au_7Cr-H_2/Au_7Cr-2H và các cụm nguyên tử Au_9Cr-H_2/Au_9Cr-2H tương đối ổn định hơn, phù hợp với độ ổn định cao của các cụm nguyên tử Au_7Cr và Au_9Cr. Kết quả của chúng tôi cung cấp cái nhìn sâu sắc hơn về tương tác giữa H_2 và các cụm nguyên tử Au_nCr, bao gồm sở thích vị trí hấp phụ, tính ổn định của cấu hình hấp phụ, ảnh hưởng của tạp chất, làm tiền đề phát triển các cụm hợp kim kim loại như các thành phần cơ bản trong thiết kế vật liệu nano cấu trúc tiên tiến cho các ứng dụng xúc tác và lưu trữ hydro.

Lời cảm ơn: Công trình này được thực hiện với sự hỗ trợ về kinh phí của đề tài mã số TXKHTE04.04/25-25.

Tài liệu tham khảo

1. B. Kumar T. Kawawaki, N. Shimizu, Y. Imai, D. Suzuki, S Hossain, L.V. Nair, Y. Negishi, Nanoscale, 12,18, 9969- 9979 (2020).
2. M.S. Bootharaju, et al, Advanced Materials, 2207765 (2023).
3. N.T. Mai, et al, ACS Omega, 6, 20341 (2021).
4. Z.Y. Wang et al., J. Chem, 38, 663 (2020).
5. N.M. Tam et al., Scientific Reports,7, 16086 (2017).
6. N.M. Tam et al., J. Phys. Chem. C, 122, 16256 (2018).
7. Z. Fang, X. Kuang, Phys. Status Solidi B, 251, 446 (2014).
8. K. Mondal, et al. Phys. Chem. C, 120, 18588 (2016).
9. Li Y., Li Y.F., Tan J.J., Jiang B.F., OuYang Y.Z. Eur. Phys. J. Plus, 132, 159 (2017).
10. Lan, N. and et al Chem. Phys. Lett., 793, 139451 (2022).
11. A.D. Becke, J. Chem. Phys, 98, 5648 (1993).
12. M. J.Frisch et al. Gaussian 09, Revision A.02, Gaussian, Inc., Wallingford CT (2009).
13. P.Hohenberg and W. Kohn, Inhomogeneous Electron Gas, Phys.Rev. B, 136, 864 (1964).
14. J.P. Perdew, Phys. Rev. B, 33, 8822 (1986).
15. A.D. McLean and G.S. Chandler, J. Chem. Phys., 72, 5639 (1980).
16. K. Raghavachari, J. S. Binkley, R. Seeger, and J. A. Pople, J. Chem. Phys., 72, 650 (1980).
17. X. Ren et al., Int J Hydrogen Energy 43, 15275e80 (2018).
18. N.S. Phala, G. Klatt, E. Steen, Chem. Phys. Lett. 395, 33 (2004).
19. S. Buckart, G. Gantefo, Y.D. Kim, P. Jena, J. Am. Chem. Soc. 125, 14205 (2003).
20. Y. Li, Y.-F. Li, J.-J. Tan, B.F. Jiang, and Y.-Z. OuYang, Eur. Phys. J. Plus 132, 159 (2017).
21. V.D. Nguyen, RSC Advances, 15, 30, 24668-24678 (2025)
22. N.T. Lan, N.T.Mai, et al ACS Omega, 7, 42, 37379-37387 (2022).
23. N.T. Lan, N.T. Mai, N.T. Cuong, P.T.H. Van, D.D. La, N.M. Tam, S.T. Ngo, N.T. Tung, Chem. Phys. Lett 831, 140838, (2023).

APPLICATION OF DATA ANALYSIS TECHNIQUES FOR DETECTING STRUCTURAL AND DENSITY HETEROGENEITIES IN $MgSiO_3$ GLASS

Lan Thi Mai, Dung Tri Pham, Hong Van Nguyen

Faculty of Engineering Physics, Hanoi University of Science and Technology,
No.1 Dai Co Viet, Bach Mai, Ha Noi

*Email: lan.maithi@hust.edu.vn

Abstract:

This study elucidates structural and density heterogeneities, as well as micro-phase separation phenomena in $MgSiO_3$ glass, by integrating data mining techniques with molecular dynamics simulations. Through the application of clustering algorithms, distinct density phases within the $MgSiO_3$ glass model were successfully identified. The detection of Mg-rich clusters via density-based clustering algorithms further substantiates the evidence of micro-phase separation in $MgSiO_3$ glass. The computational methodologies and advanced visualization techniques employed in this work provide a novel approach to exploring the structural characteristics of the $MgSiO_3$ glass system. The findings of this study open a new avenue for the application of data analysis in elucidating the relationship between structure and properties of amorphous materials.

Keywords: $MgSiO_3$ glass, molecular dynamics simulation, clustering, phase separation.

INTRODUCTION

$MgSiO_3$ is a major constituent of the Earth's mantle and plays a crucial role in geoscience and materials science. Its structure and properties have been extensively studied [1-11]. Silica glass is formed by linking SiO_4 units through corner-sharing bonds. The addition of MgO to silica alters the structure of the -Si-O- network, resulting in the formation of subnets with many non-bridging oxygen atoms. Several studies have highlighted the structural heterogeneity of $MgSiO_3$, as evidenced by the non-uniform distribution of SiO_x and MgO_y structural units [9, 11]. In addition, investigations have identified Mg-rich and Si-rich regions in $MgSiO_3$ liquid, a characteristic feature of micro-phase separation [8, 11]. This phenomenon can significantly influence the properties of materials, facilitating the design of high-strength, more ductile glass materials with reduced light scattering while maintaining transparency [12]. A deeper understanding of the mechanisms underlying micro-phase separation is essential for the rational design of functional materials with enhanced performance.

Currently, with the advancement of material simulation techniques and the capabilities of high-performance computing systems, oxide material systems are being constructed using molecular dynamics simulations with increasingly larger sizes. Interaction potentials are being accurately constructed using machine learning techniques [13]. Shiwei Zhang and colleagues investigated the structural inhomogeneities in the liquid $MgSiO_3$ system, with the existence of distinct Mg-rich and Si-rich regions, using molecular dynamics simulations combined with a neural network potential [14]. However, there are still few studies utilizing machine learning algorithms to investigate and identify important structural characteristics of materials from simulation data.

In a publication in Computational Materials Science [15], we detailed the application of data clustering techniques to identify structural and density inhomogeneities in the Mg_2SiO_4 glass system. In this study, we continue to apply similar analytical methods to investigate the structure of the $MgSiO_3$ glass system, aiming to clarify the structural and density heterogeneities of this glass system.

CALCULATION METHOD

The $MgSiO_3$ glass system was constructed using molecular dynamics simulations with periodic boundary conditions. The system consists of 5000 atoms (1000 Si atoms, 3000 O atoms, and 1000 Mg atoms), with a simulation time step of 0.47 fs. Initially, the system was heated to 6000 K and then gradually cooled down to 600 K in steps. Following 10^5 relaxation time steps, we obtained the final $MgSiO_3$ sample at 600 K and 0 GPa. The Oganov potential and the simulation method are described in detail in Refs. [8, 11, 15, 16]. The structural and density analyses of the $MgSiO_3$ glass system in this study were carried out using the DBSCAN clustering algorithm and the k-nearest neighbor

algorithm for determining neighborhood distances. A cluster is defined in the space when the neighborhood of a core point with radius (r) contains at least a minimum number of points, denoted as min_samples [15, 17-21]. To determine the parameters r and min_samples of DBSCAN, we use the k-distance graph. The distance between each point and the k nearest neighbors is calculated and then represented on the graph. The optimal value of r is determined at the elbow point, which is where the graph shows a sudden change as the distance begins to increase. The computational programs in this study employed libraries from the open-source Python code.

RESULTS AND DISCUSSION

Figure 1 presents the total structure factor of the $MgSiO_3$ glass system together with the experimental data [4]. The agreement in the peak positions of S(Q), as well as the structural characteristics of the system confirmed in previous studies [16], demonstrates the high reliability of the model developed in this work.

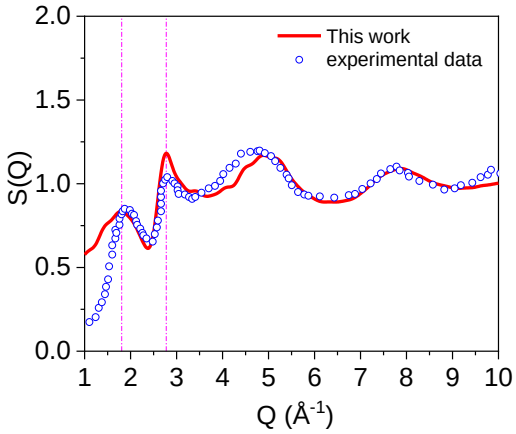


Figure 1: Total neutron structure factor of $MgSiO_3$ glass: solid line represents this work; dotted circles represent experimental data [4]

To cluster the atoms based on density, each atom in the glass system was considered as a data point, with the atomic coordinates obtained from molecular dynamics simulations. The distance from each data point to its neighboring points is displayed in Figure 2. On the k-distance graph, the x-axis represents the data points corresponding to the 5000 atoms in the $MgSiO_3$ system. The y-axis shows the distance between the data points, measured in angstroms [19-21]. The curves on the graph correspond to k values ranging from 5 to 9, describing the distance from a data point to its k nearest neighbors. In this study, the values of r and min_samples were chosen to be 2.6 Å and 7, respectively.

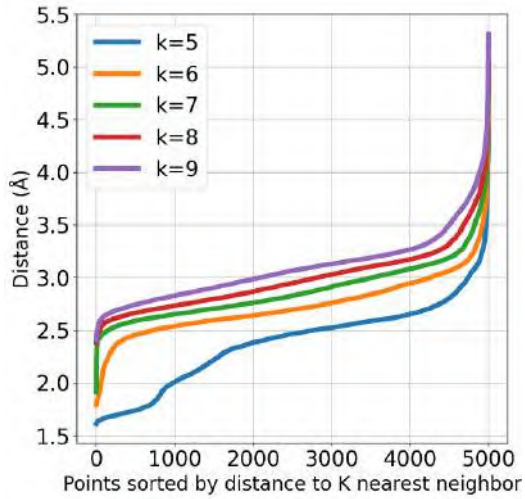


Figure 2: The k-nearest neighbor distance graph

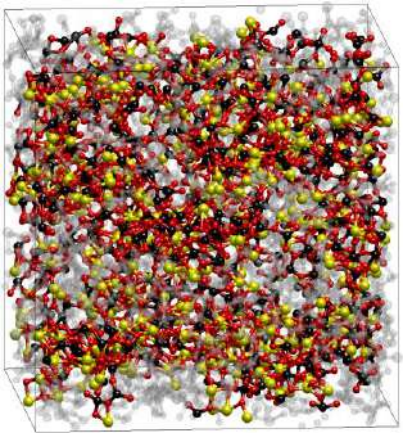


Figure 3: Spatial distribution with region R_1 highlighted (black - Si, red - O, and yellow - Mg), and region R_2 shown in gray

Table 2: Average bond length and peak position in the bond angle distribution in the R_1 and R_2 regions

	R_1 region	**R_2 region**
d_{Si-O} (Å)	1.64	1.64
d_{Mg-O} (Å)	1.92	1.90
d_{Si-Si} (Å)	3.14	3.18
d_{Mg-Mg} (Å)	3.04	3.24
∠O-Si-O (°)	100	110
∠Si-O-Si (°)	135	160
∠O-Mg-O (°)	80	110
∠Mg-O-Mg (°)	90	95

The DBSCAN algorithm, using the above parameters, identified atoms belonging to clusters, which are high-density atomic regions, referred to as the clustered region (R_1). Atoms not belonging to any cluster are called the outlier region (R_2). The clustered region and outlier region are visualized in Figure 3. The formation of high-density atomic clusters distributed in space, interspersed with low-

density regions, indicates density inhomogeneity in $MgSiO_3$ glass. We calculated the average bond length and bond angle distribution for the atoms in the clustered region and outlier region, as shown in Table 2. The difference in the connectivity of TO_x-TO_y (T = Si or Mg) polyhedra between the two regions is reflected in the Si-Si and Mg-Mg bond lengths as well as in the distributions of the Si-O-Si and Mg-O-Mg bond angles.

One of the key factors influencing the structural and density inhomogeneities of glass systems is the distribution and size of cavities in space. In this study, the model volume is 66124.03 $Å^3$, and the free volume is 38175.04 $Å^3$. The coordinates of the points within the free volume region serve as the input dataset for the DBSCAN algorithm, which clusters the data points to identify cavities [15]. This method allows for the accurate calculation of cavity volumes and the elimination of small empty volume regions that are too small to be considered as cavities. By clustering the data points within the free volume region, we identified 21474 cavities with a total volume of 29250.19 $Å^3$, which accounts for 76.62 % of the free volume in the model. Detailed results on the volume and distribution of cavities are presented in Table 3.

Table 3: Cavities volume distribution and volume fraction of large cavities, where V_M, V_F and V_{TC} are model volume, free volume and total cavities volume, respectively

	Total cavities	**Top 100**	**Top 500**
V ($Å^3$)	29250.19	6630.26	12598.92
V/V_M(%)	44.24	10.03	19.05
V/V_F(%)	76.62	17.37	33.00
V/V_{TC}(%)	100.00	22.67	43.07
The total number of cavities in model: 21474; V_F = 38175.04 $Å^3$; V_M = 66124.03 $Å^3$			

The analysis results show that $MgSiO_3$ glass contains structural cavities, indicating that the clustering method for identifying cavities can be effectively applied to various silicate systems. Figure 4 demonstrates that the cavities exhibit an inhomogeneous distribution, with most of them being smaller than 100 $Å^3$. In glassy materials, variations in composition and structure often lead to changes in the size and distribution of cavities. In a previous study [15], the largest cavity in Mg_2SiO_4 glass was determined to be 67 $Å^3$, with most cavities ranging from 10 to 20 $Å^3$. In the present study, however, the largest cavity in $MgSiO_3$ glass reaches 244 $Å^3$. This indicates that $MgSiO_3$ glass contains larger cavities in its structure compared to Mg_2SiO_4 glass. The presence of larger cavities in $MgSiO_3$ glass could create porous regions, which may lead to the disruption or alteration of the physical properties of the glass.

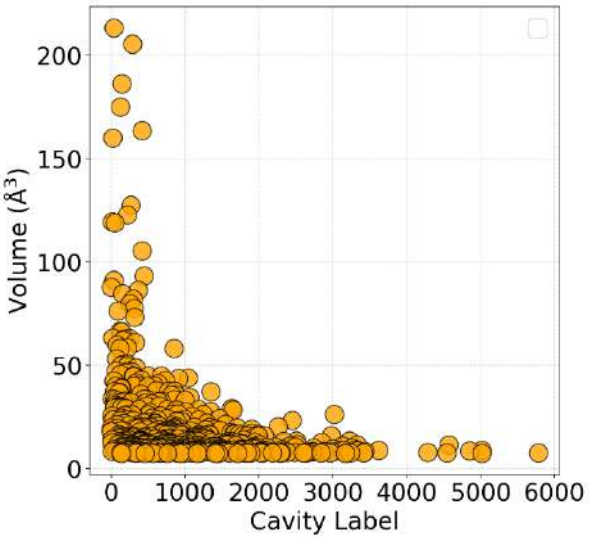


Figure 4: Size of the top 500 largest cavities in the $MgSiO_3$ glass system

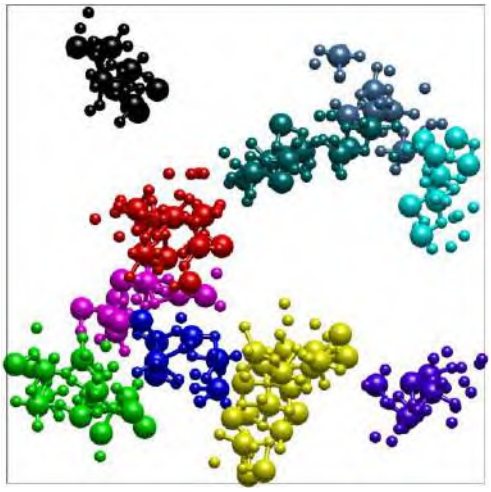


Figure 5: Mg-rich regions in the $MgSiO_3$ glass are identified using the DBSCAN clustering algorithm

The phenomenon of micro-phase separation in liquid $MgSiO_3$ has been mentioned in previous studies [8, 11, 14]. However, these studies have only focused on qualitative observations and have not quantitatively determined the Mg-rich regions in $MgSiO_3$ glass. By employing the DBSCAN density-based clustering algorithm, this study has identified clusters rich in Mg atoms [15]. To define the Mg-rich regions, Mg and O atoms were used as

input data. MgO clusters were automatically identified, with the neighborhood radius r and min_samples parameters selected based on bond distance and Mg-O coordination numbers. Figure 5 illustrates the Mg-rich clusters. The largest cluster discovered contained 60 atoms, including 20 Mg atoms and 40 O atoms. These findings indicate the formation of Mg-rich clusters, strongly reinforcing the evidence for micro-phase separation in the $MgSiO_3$ glass.

CONCLUSION

High-density atomic clusters and low-density regions in $MgSiO_3$ glass were identified using an atomic density-based clustering algorithm, thereby clarifying the structural and density inhomogeneities of $MgSiO_3$ glass. The cavities in the glass system were examined in detail using the clustering algorithm, with cavities occupying 76.62 % of the free volume in the model. The largest cavity in $MgSiO_3$ glass was identified with a size of 244 $Å^3$, which is considerably larger compared to that in the Mg_2SiO_4 system. The results of this study have provided valuable information on the structure of $MgSiO_3$ glass. This may open new research directions on the influence of cavity distribution and Mg-rich regions on the properties of $MgSiO_3$ glass.

Acknowledgment: This research is funded by Hanoi University of Science and Technology (HUST) under project number T2024-PC-012.

References

1. T. Sakai et al., Scientific Reports, 6, 22652 (2016).
2. E. Bykova et al., Nat. Commun, 9, 4789 (2018).
3. M.T. Lan et al., Mater. Res. Express, 4, 035202 (2017).
4. M.C. Wilding et al., Europhys. Lett., 67, 212-218 (2004).
5. Salmon et al., J. Non-Crystalline Solids X, 3 (2019).
6. L. Cormier et al., Phys. Rev. B, 83, 224204 (2011).
7. D. Nevins et al., Am. Mineral., 94, 975-80 (2009).
8. L.T. San et al., Eur. Phys. J. B, 89, 73 (2016).
9. S. Kohara et al., PNAS, 108, 14780-14785 (2011).
10. Dipta B. Ghosh et al., American Mineralogist 99, 1304-1314 (2014).
11. H.A. Nguyen et al., Phys. Scr., 98, 045919 (2023).
12. H. Kharouji et al., Materialia, 36 (2024).
13. G.K. Nayak et al., Computational Materials Science, 249 (2025).
14. S. Zhang et al., Physical Review Letters 134, 204101 (2025).
15. P.T. Dung et al., Computational Materials Science, 257, 114019 (2025).
16. H.A. Nguyen et al., VNU Journal of Science: Mathematics - Physics, 39, 1 (2023).
17. D. Deng, IFEEA, 949-953, (2020).
18. H. Chen, Pattern Recognition,124,108431 (2022).
19. N.V. Hong, Chemical Physics Letters, 862, 141863 (2025).
20. N.V. Hong, Phys. Scr., 100, 015932 (2025).
21. M.T. Lan et al., Silicon, 17, 2171-2178 (2025).

NGHIÊN CỨU VÀ TỐI ƯU HÓA CHIỀU DÀY LỚP HẤP THỤ VÀ CHIỀU DÀY CÁC LỚP VẬN CHUYỂN ĐIỆN TỬ TRONG PIN MẶT TRỜI PbS-CQD ĐỂ TĂNG HIỆU SUẤT CHUYỂN ĐỔI QUANG ĐIỆN THÔNG QUA MÔ PHỎNG SCAPS-1D

Lê Quý Bảo[1], Vương Văn Huân[1], Nguyễn Thị Kim Cúc[1], Nguyễn Tuấn Linh[2], Trần Quang Đạt[2,*]

[1]Phòng Thí nghiệm Cơ khí chính xác và Đo lường Thông minh, Trường Cơ khí, Đại học Bách khoa Hà Nội, Số 01 Đại Cồ Việt, Bạch Mai, Hà Nội
[2]Bộ môn Vật lý, Học viện Kỹ thuật Quân sự, Số 236 Hoàng Quốc Việt, Nghĩa Đô, Hà Nội

*Email: dattq@lqdtu.edu.vn

Tóm tắt:

Nhờ khả năng thu nhận photon hồng ngoại, tăng cường quá trình kích thích, cùng với đặc tính dải năng lượng có thể điều chỉnh thông qua hiệu ứng chấm lượng tử (quantum dot effect QD), pin mặt trời chấm lượng tử keo chì sunfua (Colloidal quantum dot lead sulfide solar cells - PbS CQD solar cells) đã nổi lên như một trong những ứng viên tiềm năng cho thế hệ thiết bị quang điện. Tuy nhiên, việc chế tạo các PbS CQD solar cells vừa đạt hiệu suất chuyển đổi quang điện (power conversion efficiency - PCE) cao, vừa duy trì được sự ổn định lâu dài vẫn là một thách thức đáng kể. Trong số nhiều hướng cải tiến, tối ưu hóa chiều dày lớp hấp thụ và lớp vận chuyển điện tử (electron transport layer - ETL) được xem là giải pháp quan trọng nhằm nâng cao hiệu quả chuyển đổi năng lượng. Trong nghiên cứu này, chúng tôi tiến hành khảo sát và tối ưu hóa chiều dày của các lớp này cho cấu trúc pin mặt trời Al/FTO/ETL/PbS-TBAI/CBTS/Au, trong đó lớp hấp thụ PbS có dải năng lượng (bandgap energy, E_g) bằng 1.14 eV. Lớp hấp thụ PbS-TBAI được khảo sát trong khoảng 50 nm đến 500 nm, trong khi lớp ETL được lựa chọn với hai phương án: WS_2 và [6,6]-Phenyl C61 butyric acid methyl ester (PCBM). Kết quả mô phỏng bằng SCAPS-1D (One-dimensional Solar Cell Capacitance Simulator) cho thấy thiết bị đạt hiệu suất chuyển đổi năng lượng tối đa lên tới 22,63 %, khẳng định tiềm năng của việc điều chỉnh cấu trúc lớp hấp thụ và ETL trong tối ưu hóa hiệu suất của PbS CQD solar cells.

Từ khóa: PbS CQD, PbS-TBAI, WS_2, PCBM, SCAP-1D.

GIỚI THIỆU

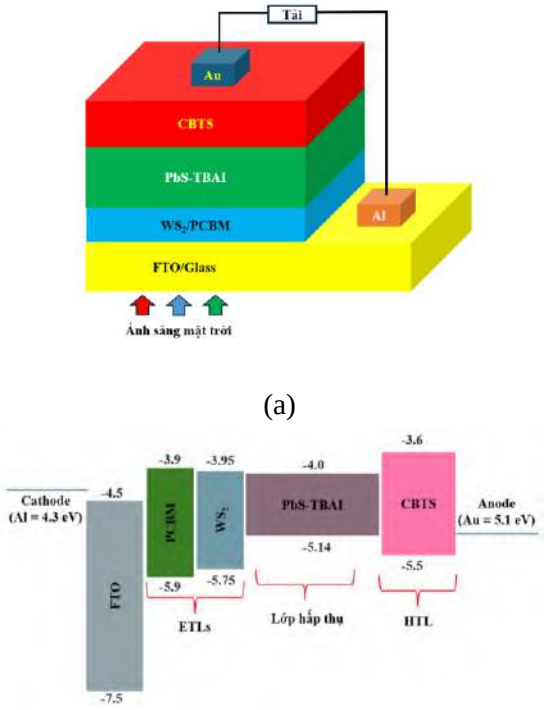
Trong nhiều thập kỷ qua, PbS đã được sử dụng rộng rãi trong chế tạo pin mặt trời (solar cells) và được xem là một trong những vật liệu nền tảng của quang điện tử hiện đại nhờ sự kết hợp hài hòa giữa tính chất quang điện ưu việt và tính kinh tế [1-3]. Khi được phát triển dưới dạng chấm lượng tử (quantum dots - QDs), PbS thể hiện khả năng điều chỉnh dải năng lượng theo kích thước hạt, mở ra triển vọng lớn trong các ứng dụng quang điện thế hệ mới, đặc biệt trong vùng hồng ngoại gần 0. Trong đó, PbS-TBAI là dạng PbS chấm lượng tử keo (colloidal quantum dots - CQDs) được xử lý bề mặt bằng tetrabutylammonium iodide (TBAI), vốn nổi bật nhờ một loạt đặc tính: độ quang dẫn cao, hiệu suất chuyển đổi quang điện (power conversion efficiency - PCE) cải thiện, khả năng điều chỉnh mức năng lượng và tăng cường quá trình trích xuất điện tích. Chính những ưu điểm này khiến PbS-TBAI trở thành một ứng viên hấp dẫn cho lớp hấp thụ trong pin mặt trời QD [5-6]. Một số nghiên cứu trước đây đã sử dụng PbS-TBAI làm lớp hấp thụ, kết hợp với các vật liệu lớp vận chuyển điện tử (electron transport layer - ETL) như tungsten disulfide (WS_2) hoặc [6,6]-Phenyl C61 butyric acid methyl ester (PCBM), và đạt được những kết quả tích cực (Bảng 1) [7-10]. Tuy nhiên, đến nay vẫn chưa có công trình nào tiến hành khảo sát có hệ thống và tối ưu hóa hiệu suất của cấu trúc pin mặt trời với lớp hấp thụ là PbS-TBAI và ETL là WS_2 hoặc PCBM.

Trong nghiên cứu này, chúng tôi đề xuất và mô phỏng cấu trúc Al/FTO/ETL/PbS-TBAI/CBTS/Au, trong đó Cu_2BaSnS_4 (CBTS) đóng vai trò là lớp vận chuyển lỗ trống (hole transport layer - HTL) 0. Mục tiêu chính là tối ưu hóa chiều dày của cả lớp hấp thụ và lớp ETL, nhằm nâng cao hiệu suất chuyển đổi năng lượng (PCE). Quá trình mô phỏng được thực hiện bằng SCAPS-1D (One-dimensional Solar Cell Capacitance Simulator), với hai vật liệu ETL được khảo sát song song là WS_2 và PCBM 0.

CẤU TRÚC THIẾT BỊ VÀ PHƯƠNG PHÁP MÔ PHỎNG

Cấu trúc thiết bị được mô phỏng trong nghiên cứu này được thể hiện trong Hình 1(a), gồm các lớp:

Al/FTO/ETL/PbS-TBAI/CBTS/Au. Lớp hấp thụ PbS-TBAI có dải năng lượng (Eg) = 1,14 eV 0. Lớp vận chuyển lỗ trống (HTL) là Cu_2BaSnS_4 (CBTS) 0, lớp dẫn trong suốt là fluorine-doped tin oxide (FTO), điện cực trên và dưới lần lượt là Au và Al. Sự sắp xếp của các mức năng lượng các lớp vật liệu được trình bày trong Hình 1(b).



Hình 1: (a) Cấu trúc thiết bị và (b) Sơ đồ mức năng lượng của các lớp vật liệu

Bảng 1: Thông số các lớp vật liệu [7-10]

Tham số	CBTS	PbS-TBAI	WS_2	PCBM	FTO
d (nm)	100	220	100	50	300
E_g (eV)	1,9	1,14	1,8	2	3,5
χ (eV)	3,6	4,0	3,95	3,9	4,5
ε_r	5,4	20	13,6	3,9	10
N_c (cm^{-3})	$2,2\times10^{18}$	10^{19}	10^{18}	$2,5\times10^{21}$	2×10^{18}
N_v (cm^{-3})	$1,8\times10^{19}$	10^{18}	$2,4\times10^{19}$	$2,5\times10^{21}$	$1,8\times10^{19}$
μ_n ($cm^2V^{-1}s^{-1}$)	30	2×10^{-2}	100	2×10^{-1}	100
μ_p ($cm^2V^{-1}s^{-1}$)	10	2×10^{-2}	100	2×10^{-1}	20
N_D (cm^{-3})	0	10^{15}	10^{18}	$2,93\times10^{17}$	10^{17}
N_A (cm^{-3})	10^{18}	10^{15}	0	0	0

với:

d: Chiều dày;

E_g: Bề rộng vùng cấm;

χ: Ái lực electron;

ε_r: Hằng số điện môi;

N_c: Mật độ trạng thái hiệu dụng của dải dẫn;

N_v: Mật độ trạng thái hiệu dụng của dải hóa trị;

μ_n: Độ linh động của electron;

μ_p: Độ linh động của lỗ trống;

N_d: Mật độ donor;

N_A: Mật độ Acceptor.

Mô phỏng được thực hiện trong điều kiện nhiệt độ 300 K, mật độ công suất nguồn sáng tới và tần số 100 mW/cm^2 và 1 MHz, tương ứng với phổ AM 1,5G, phạm vi bước sóng khảo sát từ 300-900 nm, hệ số hấp thụ từ tham chiếu [7-10] được trích dẫn trong Bảng 1. Các thông số quang điện của lớp HTL và FTO được tham khảo từ các công bố trước đây. Lớp hấp thụ PbS-TBAI được khảo sát với chiều dày từ 50-500 nm. Hai loại lớp vận chuyển điện tử (ETL) được lựa chọn để khảo sát là WS_2 và [6,6]-Phenyl C61 butyric acid methyl ester (PCBM) 0.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

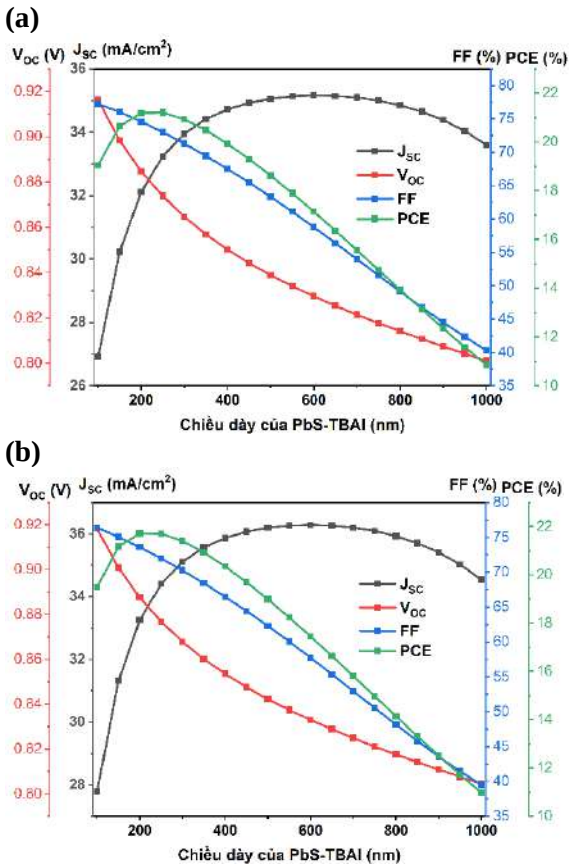
Tối ưu hóa chiều dày lớp hấp thụ PbS-TBAI

Chiều dày của lớp hấp thụ PbS-TBAI được khảo sát trong khoảng 50-500 nm nhằm đánh giá ảnh hưởng của nó lên các thông số đặc trưng của hiệu suất chuyển đổi quang điện (PCE). Các thông số này bao gồm: điện áp hở mạch (open-circuit voltage, V_{oc}), mật độ dòng ngắn mạch (short-circuit current density, J_{sc}), hệ số lấp đầy (fill factor, FF) và PCE. Kết quả mô phỏng được trình bày trong Hình 2, trong đó Hình 2a và 2b lần lượt tương ứng với ETL là WS_2 và PCBM.

Hình 2 cho thấy, J_{sc} có xu hướng tăng khi chiều dày lớp hấp thụ tăng, điều này có thể giải thích bởi việc tăng chiều dày giúp tăng khả năng tương tác photon bên trong lớp hấp thụ, dẫn đến hiệu quả hấp thụ quang cao hơn và tăng cường sinh - tái hợp hạt tải điện. Mặc dù J_{sc} tăng, nhưng V_{oc} và FF không tăng tuyến tính với chiều dày, vì khi lớp hấp thụ quá dày, khả năng vận chuyển điện tích bị hạn chế, tăng nguy cơ tái tổ hợp hạt tải và suy giảm hiệu quả vận chuyển điện tử 0.

Kết quả mô phỏng cho thấy chiều dày tối ưu của lớp hấp thụ PbS-TBAI là 250 nm, tại đó thiết bị đạt

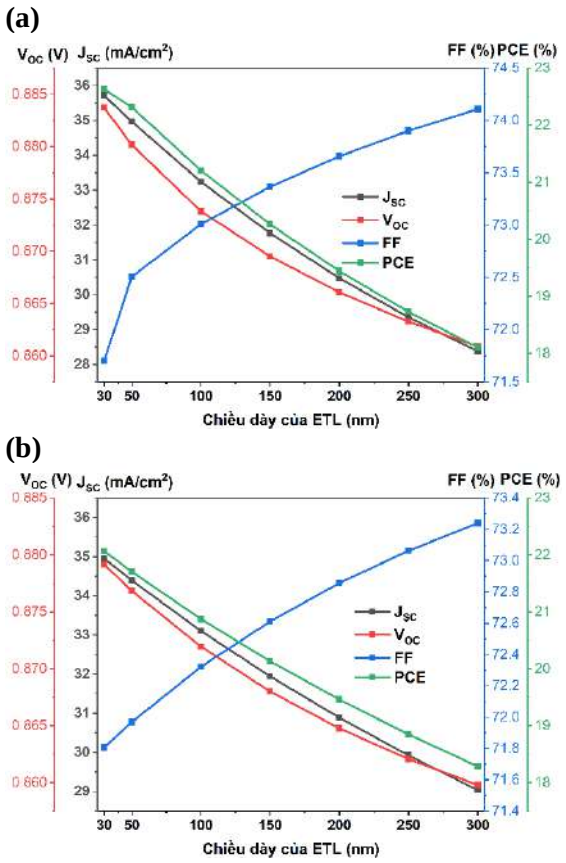
hiệu suất tối ưu, với PCE lần lượt là 21,0 % khi ETL là WS_2 và 21,5 % khi ETL là PCBM. Những giá trị này tương đồng với các công bố trước đây đối với các thiết bị sử dụng PbS-TBAI làm lớp hấp thụ 0, qua đó khẳng định tính hợp lý và độ tin cậy của mô phỏng trong nghiên cứu này. Kết quả này cung cấp cơ sở khoa học để lựa chọn chiều dày lớp hấp thụ phù hợp trong thiết kế pin mặt trời PbS-TBAI hiệu suất cao.



Hình 2. Thông số quang điện của thiết bị phụ thuộc chiều dày lớp hấp thụ, với ETL là (a) WS_2, (b) PCBM

Tối ưu chiều dày lớp ETL

Chiều dày của lớp ETL có ảnh hưởng trực tiếp đến khả năng vận chuyển điện tích cũng như sự hạn chế quá trình tái tổ hợp trong thiết bị. Do đó, việc khảo sát và tối ưu hóa chiều dày lớp ETL là cần thiết nhằm đảm bảo sự tương thích với toàn bộ cấu trúc và đạt được hiệu suất chuyển đổi quang điện (PCE) cao nhất. Trong nghiên cứu này, chiều dày của lớp ETL được khảo sát trong khoảng 10-200 nm, trong khi chiều dày lớp hấp thụ PbS-TBAI được cố định ở 250 nm và các thông số quang điện của các lớp vật liệu khác được giữ nguyên. Kết quả khảo sát được thể hiện trong Hình 3 (Hình 3a - WS_2; Hình 3b - PCBM). Kết quả cho thấy, khi chiều dày lớp ETL tăng, các giá trị J_{sc}, V_{oc} và PCE đều suy giảm rõ rệt. Điều này chứng tỏ rằng lớp ETL có chiều dày quá lớn sẽ làm giảm hiệu quả vận chuyển điện tích, đồng thời làm gia tăng quá trình tái tổ hợp, dẫn đến sự suy giảm đồng thời của J_{sc}, V_{oc} và kéo theo sự suy giảm của PCE. Giá trị tối ưu của chiều dày ETL đạt được ở 30 nm, với PCE lần lượt là 22,63 % (WS_2) và 22,07 % (PCBM).



Hình 3. Thông số quang điện của thiết bị phụ thuộc chiều dày lớp ETL là (a) WS_2, (b) PCBM

Cấu hình tối ưu của thiết bị

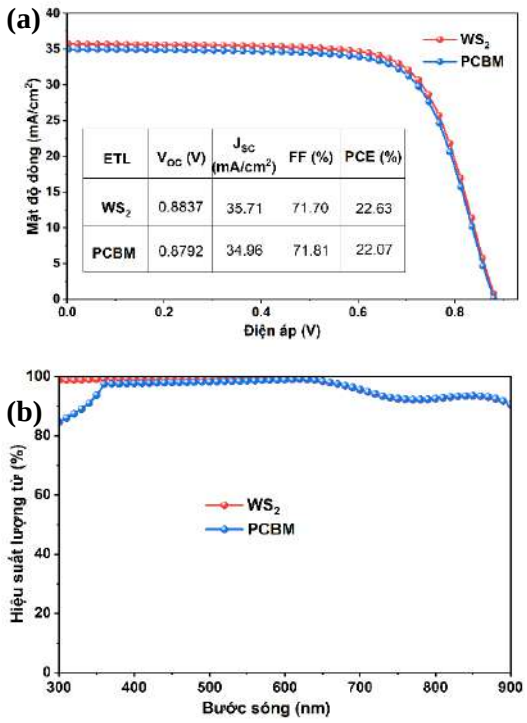
Với cấu trúc thiết bị Al/FTO/ETL (WS_2 hoặc PCBM)/PbS-TBAI/CBTS/Au, sau khi lựa chọn được chiều dày tối ưu của lớp hấp thụ và lớp vận chuyển điện tử (ETL), cùng với việc cố định các thông số quang điện của các lớp vật liệu như trong Bảng 2, nghiên cứu tiếp tục tập trung vào việc đánh giá mối quan hệ giữa J_{sc} và V_{oc}, đồng thời khảo sát hiệu suất lượng tử ngoài (quantum efficiency - QE) để phân tích toàn diện hiệu năng của thiết bị. Các kết quả mô phỏng được thể hiện trong Hình 4.

Theo Hình 4a, đường đặc tuyến dòng - áp (J-V) cho

thấy hai thiết bị sử dụng ETL là WS_2 và ETL là PCBM gần như tương đồng, khẳng định sự ổn định của các thông số quang điện chính khi thay đổi vật liệu ETL. Trong khi đó, Hình 4b mô tả sự biến thiên của QE theo bước sóng ánh sáng. Kết quả cho thấy, QE duy trì ổn định trong khoảng 350-650 nm đối với cả hai loại ETL. Đặc biệt, tại vùng bước sóng dưới 350 nm, thiết bị sử dụng WS_2 đạt giá trị QE tiệm cận 100 %, chứng tỏ khả năng hấp thụ và chuyển đổi photon hiệu quả trong vùng tử ngoại. Ngược lại, ở vùng bước sóng trên 650 nm, thiết bị sử dụng PCBM cho thấy ưu thế rõ rệt, với QE đạt gần 90 %, thể hiện khả năng hoạt động hiệu quả trong vùng cận hồng ngoại.

Bảng 2. So sánh trước và sau khi tối ưu hóa

Trạng thái	ETL	V_{OC} (V)	J_{SC} (mA/cm^2)	FF (%)	PCE (%)
Trước tối ưu	WS_2	0,8800	32,63	73,99	21,24
	PCBM	0,8435	34,77	64,91	19,04
Sau tối ưu	WS_2	0,8837	35,71	71,70	22,63
	PCBM	0,8792	34,96	71,81	22,07



Hình 4. (a) Đường cong J-V; (b) Đồ thị QE.

KẾT LUẬN

Trong nghiên cứu này, pin mặt trời sử dụng lớp hấp thụ PbS-TBAI được mô phỏng và phân tích nhằm xác định chiều dày tối ưu của lớp hấp thụ và lớp vận chuyển điện tử (ETL). Kết quả cho thấy, lớp hấp thụ PbS-TBAI đạt giá trị tối ưu tại chiều dày 250 nm. Đối với lớp ETL, hai vật liệu WS_2 và PCBM được khảo sát trong khoảng từ 10-200 nm, với kết quả tối ưu đều đạt tại khoảng 34 nm. Mô phỏng bằng SCAPS-1D cho thấy, khi sử dụng WS_2 làm ETL, các thông số quang điện đạt được là: J_{sc} = 35,71 mA/cm^2, V_{oc} = 0,8837 V, FF = 71,70 % và PCE = 22,63 %. Trong khi đó, đối với PCBM, các giá trị tương ứng là J_{sc} = 34,96 mA/cm^2, V_{oc} = 0,8792 V, FF = 71,81 % và PCE = 22,07 %. Hiệu suất chuyển đổi quang điện (PCE) đã được cải thiện rõ rệt sau tối ưu hóa, qua đó khẳng định vai trò quan trọng của việc điều chỉnh chiều dày các lớp chức năng trong thiết kế thiết bị. Những kết quả này đồng thời cung cấp cơ sở dữ liệu đáng tin cậy cho các nghiên cứu tiếp theo về pin mặt trời PbS-TBAI trong các nghiên cứu tiếp theo.

Tài liệu tham khảo

1. J.M.R. Pandey, A. Khanna, K. Singh, S. K. Patel and H. Singh, Sol. Energy, 207, 893-902 (2020).
2. V. Pandey, A.K. Gupta, M. Shriwastav, J. Opt., 53, 2038 (2024).
3. B.Q. Le, D.T. Quang, V.L. Dinh, P.D. Van, H.V. Van, H.P. Dinh, T.N. Van, T.P. Van and C.N.T. Kim, Acta Polytechnica Hungarica, 21, 187-200 (2024).
4. Z. Ren, J. Sun, H. Li, P. Mao, Y. Wei, X. Zhong, J. Hu, S. Yang and J. Wang, Adv. Mater., *29*, 1702055 (2017).
5. E. Danladi, M. Kashif, M. Ouladsmane, I. Hossain, A.C. Egbugha, J.O. Alao, C.U. Achem, N.N. Tasie, O.S. Aremo, A.M. Umar, Optik, 291, 171325 (2023).
6. M. Xing, Z. Li, Y. Wang, R. Wang, Opt. Mater., 149, 114920 (2024).
7. Z. Mamiyev and N.O. Balayeva, Mater. Today Sustain., 21, 100305 (2023).
8. S. Kumar, P. Bharti and B. Pradhan, Scientific Reports, 13, 10436 (2023).
9. M.K. Hossain, D.P. Samajdar, R.C. Das, A.A. Arnab, M.F. Rahman, M.H.K. Rubel, M.R. Islam, H. Bencherif, R. Pandey, J. Madan and M.K.A. Mohammed, Energy & Fuels, 37, 3957-3979 (2023).
10. J. Maleki, M. Eskandari and D. Fathi, Renewable Energy, 222, 119938 (2024).

SIMULATION OF HEAT TREATMENT OF 15%Cr-5%Ni-2%Cu MARTENSITIC STAINLESS STEEL USING DEFORM-HT SOFTWARE

Nguyen Van Hoang[1,*], Tran Son Hoang[1], Tran Van Nghia[1], Nguyen Duc Loc[2], Hoang Trung Kien[3], Lai Dang Giang[3]

[1]Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Mechanical Engineering, Le Quy Don Technical University, Nghia Do, Ha Noi
[2]Center for Applied Mathematics & Informatics, Institute of Information and Communication Technology, Le Quy Don Technical University, Nghia Do, Ha Noi
[3]Department of Metal Forming, Faculty of Mechanical Engineering, Le Quy Don Technical University, Nghia Do, Ha Noi

*Email: hoangmse@lqdtu.edu.vn

Abstract:

This article reports research on the heat treatment of 15%Cr-5%Ni-2%Cu martensitic stainless steel using the finite element-based DEFORM-HT simulation software. The study examines the effect of quenching and tempering temperatures on steel's microstructure and mechanical characteristics. Simulation findings demonstrate that increasing the quenching temperature from 900 °C to 1150 °C progressively enhances the retained austenite content while markedly reducing carbides; concurrently, hardness and strength peak at 1050 °C. During tempering at temperatures ranging from 300 °C to 650 °C, the microstructure transforms from quenched martensite to tempered martensite, with the formation of reversed austenite. The mechanical characteristics undergo significant alterations: hardness and strength substantially diminish around 500-600 °C, while toughness attains its maximum. At 650 °C, reversed austenite reverts to martensite, enhancing hardness and strength and decreasing ductility. The research shows that DEFORM-HT is a proficient instrument for forecasting microstructural development and mechanical characteristics, facilitating the design of heat treatment protocols, minimizing experimental expenses, and improving manufacturing efficiency.

Keywords: Stainless steel, 15%Cr-5%Ni-2%Cu, heat treatment, deform-HT, simulation.

INTRODUCTION

Martensitic stainless steel with 15%Cr-5%Ni-2%Cu has higher corrosion resistance in harsh settings owing to its high chromium content. This steel is perfect for essential military applications that demand high strength, hardness, and wear resistance because of its excellent rust resistance and heat treatment. Understanding phase transformation behaviour relies on the microstructural development and mechanical characteristics of 15%Cr-5%Ni-2%Cu martensitic stainless steel following heat treatment. Heat treatment changes microstructure and optimizes mechanical properties like strength and toughness [1, 2]. Military applications, including weapons, battle vehicles, and heavy-duty machine parts, need these attributes for dependability and longevity under difficult operating circumstances. 15%Cr-5%Ni-2%Cu stainless steel resists corrosion in marine, high-temperature, and chemically hostile environments, making it ideal for naval equipment and systems under harsh operating situations. Heat treatment can achieve increased service life and performance stability.

Vietnam has little research on 15%Cr-5%Ni-2%Cu martensitic stainless steel heat treatment. Our previous study [3] examined the influence of tempering temperature on microstructure and hardness; however, experimental limitations restricted the scope and characterisation tools, resulting in unsatisfactory findings. This study uses DEFORM-HT software to model heat treatment's effects on 15%Cr-5%Ni-2%Cu martensitic stainless steel's microstructure and mechanical properties. Simulation's fast, flexible, and affordable “what-if” scenarios save resources and hasten heat treatment parameter modifications. FEM-based metal forming and heat treatment modeling software DEFORM is popular. Due to its easy interface, DEFORM allows engineers to develop processes without computational skills. DEFORM-HT predicts heat treatment, microstructural development, phase change, hardness, deformation, and residual stresses [4]. It replicates manufacturing processes so designers and engineers may examine conditions without costly tests.

This work simulates the heat treatment of 15%Cr-5%Ni-2%Cu martensitic stainless steel to determine microstructural changes, mechanical property

variations, and appropriate heat treatment regimens for different service conditions. This improves 15%Cr-5%Ni-2%Cu stainless steel, ensuring equipment stability and reliability.

SIMULATION PROCEDURE

Geometry import, meshing, and material selection

The workpiece geometry was imported via the Import Geometry from File option. Meshing utilized the Unstructured Mesh tool, accommodating element counts ranging from 1,000 to 500,000. A denser mesh produces more precise outcomes but also extends computational duration. For this study, 25,000 elements were selected based on accuracy-time optimization (Fig. 1).

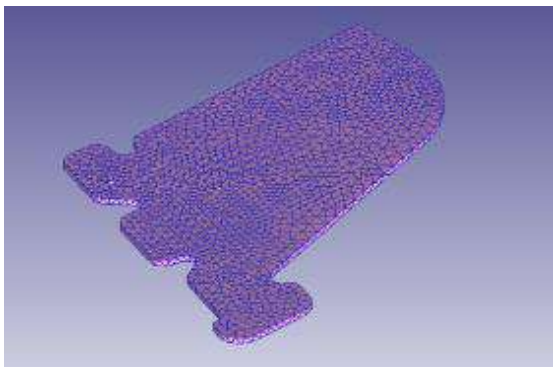


Figure 1: Meshing.

DEFORM-HT has an extensive material library. Custom material files may be created without material. The software's material database includes “Mixture 15Cr Steel”, an extension of the PH15-5 stainless steel grade utilized in this study.

Boundary Conditions

Because the heat treatment process for the part involves quenching and tempering, three main environments will be established: the furnace atmosphere, the oil cooling medium after quenching with different heat transfer coefficients, and the air cooling environment after tempering. Heat Furnace: the heat transfer coefficient (HTC) is h = 0.1 N/s·mm·°C, with radiation activated. Oil quenching: h = 5.5 N/s·mm·°C; temperature-dependent h = f(T), excluding radiation effects. Air Cooling: h = 0.02 N·s/mm·°C.

Heat treatment setup

The heat treatment conditions for the part are established as follows: The heat treatment cycle initiates with austenitizing at quenching temperature for a duration of 3600 seconds. Then, oil quenching was done at 100 °C for 1200 seconds. Finally, Tempering occurs for a period of 7200 seconds. Quenching and tempering temperatures are shown in Fig. 2.

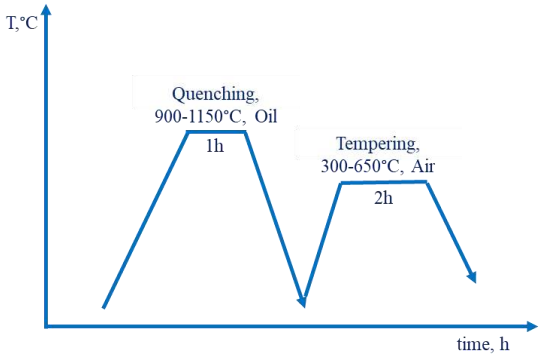


Figure 2: Heat treatment diagram for 15%Cr-5%Ni-2%Cu martensitic stainless steel

RESULTS AND DISCUSSION

Effect of quenching temperature on microstructure and mechanical properties

Effect of quenching temperature on microstructure

Tab.1 shows phase fractions at various austenitizing temperatures. Austenite rose (90.7-99.8%) and carbide reduced (9.26–0.2%) after 60 minutes of heating at 900-1150 °C. The carbide percentage dropped substantially because chromium carbides (Cr_7C_3, $Cr_{23}C_6$) dissolved into austenite beyond 1000 °C. At 1150 °C, austenite virtually entirely dissolved carbides.

Table 1: Phase fractions after austenitizing.

Austenitizing temperature (^oC)	Austenite fractions (%)	Carbides fractions (%)
900	90.74	9.26
950	91.72	8.28
1000	94.05	5.95
1050	96.90	3.10
1100	98.12	1.88
1150	99.80	0.20

Quenched 15%Cr–5%Ni–2%Cu martensitic stainless steel has retained austenite, carbides, and martensite. Simulation findings (Tab. 2) reveal that quenching temperature considerably altered phase fractions after quenching. From 900 °C to 1150 °C, residual austenite grew, carbides dropped, and martensite peaked at 1050 °C. In particular,

retained austenite increased from 1.25% at 900 °C to 11.51% at 1150 °C, whereas carbides decreased from 9.26% to 0.20%. Martensite increases from 88.85 to 92.89% when the quenching temperature rises from 900 °C to 1050 °C, then lowers to 88.24%. As the heating temperature increased from 900 °C to 1150 °C, alloying elements (Ni, Cu, Cr) dissolved into austenite, lowering M_s and M_f temperatures and increasing retained austenite and reducing carbides [5].

Table 2: Phase fractions after quenching

Quenching Temp. (^{o}C)	Austenite fractions (%)	Martensite fractions (%)	Carbide fractions (%)
900	1.35	88.85	9.80
950	1.95	89.18	8.87
1000	2.75	91.28	6.15
1050	3.84	92.89	3.27
1100	7.87	89.99	2.14
1150	11.51	88.24	0.25

Effect of quenching temperature on mechanical properties

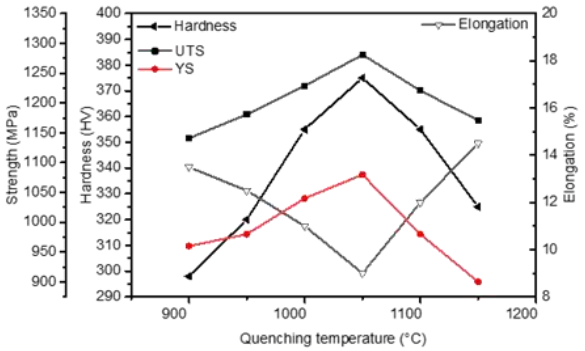


Figure 3: Simulation results of the effect of quenching temperature on the mechanical properties

Fig. 3 shows how quenching temperature affects steel mechanical characteristics. Quenching temperature enhanced hardness and strength from 900 °C to 1050 °C while decreasing ductility (elongation). The increased dissolution of carbides into martensite made the martensitic phase harder and stronger. However, raising the quenching temperature to 1150 °C reduced hardness and strength owing to residual austenite functioning as a soft phase, which worsened mechanical characteristics [5]. The steel had the maximum hardness, ultimate tensile strength, and yield strength, but the lowest ductility at 1050 °C. Thus, 1050 °C was chosen as the best quenching temperature for further simulation.

Effect of tempering temperature on microstructure and mechanical properties

Effect of tempering temperature on microstructure

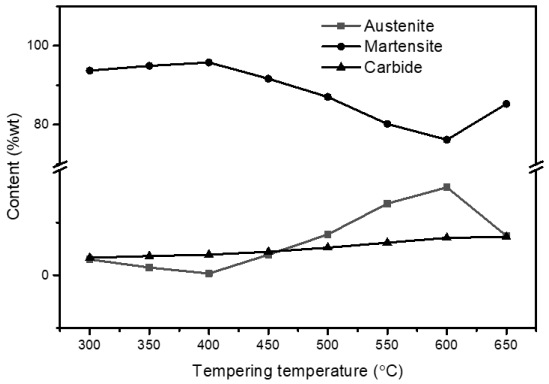


Figure 4: Simulated results on the evolution of phase fractions as a function of tempering temperature

Table 3: Phase fractions after tempering

Temper. Temp. (^{o}C)	Austenite fractions (%)	Martensite fractions (%)	Carbide fractions (%)
300	2.98	93.71	3.31
350	1.45	94.93	3.62
400	0.31	95.79	3.90
450	3.89	91.65	4.46
500	7.74	87.06	5.24
550	13.60	80.22	6.18
600	16.69	76.21	7.10
650	7.44	85.28	7.28

Steel samples quenched at 1050 °C were tempered at 300-650 °C. Tempered martensite, austenite, and carbides make up tempered 15%Cr-5%Ni-2%Cu stainless steel. Tempered martensite and carbides are hard, whereas austenite is soft. Tab. 3 and Fig. 4 show tempering temperature-phase fraction relationships. Quenched martensite and retained austenite become tempered martensite, and carbides precipitate at 300-400 °C. Thus, tempered martensite grows, austenite decreases, and carbides rise. Martensite and carbides rise with tempering temperature, but austenite decreases (Fig. 4). With additional tempering at 400-600 °C, martensite proportion decreases and carbides rise. Reversed austenite forms simultaneously. Austenite percent increases with tempering temperature, peaking at 16.69% at 600 °C. After tempering at 650 °C, the austenite concentration drops to 7.44% owing to re-transformation into quenched martensite. This is frequent during high-alloy steel tempering.

Effect of tempering temperature on mechanical properties

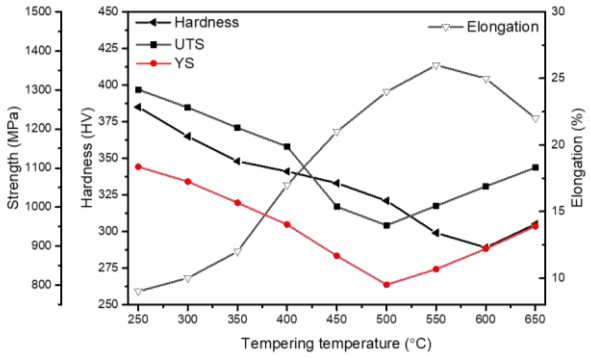


Figure 5: Simulation results of the effect of tempering temperature on the mechanical properties

Fig. 5 shows how tempering temperature affects 15%Cr-5%Ni-2%Cu martensitic stainless steel mechanical characteristics. When tempering temperature rises to 500-600 °C, hardness and strength decline, and ductility (elongation) increases. This behaviour is caused by quenched martensite becoming tempered martensite and increased reversed austenite production, especially at 400 °C. Quenched martensite releases fine carbides. Due to austenite becoming martensite after cooling after tempering at 650 °C, hardness and strength improve again, but ductility declines. Tempering 15%Cr-5%Ni-2%Cu martensitic stainless steel promotes carbide precipitation and relieves quenched martensite residual stresses. Tempering temperature significantly affects element diffusion in this method. Residual tensions quickly decrease, carbides change into the stable $M_{23}C_6$ phase, and the structure coarsens at temperatures beyond 500 °C, reducing hardness. At 650 °C, austenite transforms into quenched martensite, increasing steel hardness and strength and decreasing ductility. Carbide coarsening and lath martensite development with higher tempering temperature may further reduce martensitic stainless steel hardness and strength [6]. These findings are comparable with recent investigations on martensitic steel microstructural development under tempering temperature [6].

CONCLUSION

The study utilized DEFORM-HT software to model 15%Cr-5%Ni-2%Cu stainless steel heat treatment microstructural development and mechanical properties, saving time and money and boosting production efficiency. Simulations revealed how quenching and tempering temperatures impact 15%Cr-5%Ni-2%Cu stainless steel microstructure and mechanical properties. When quenched at 900-1050 °C, hardness and strength rose, and elongation declined. Hardness and strength decreased at 300-650 °C and were lowest at 500-600 °C. This is owing to heat treatment phase transitions.

References

1. J. Radhakrishnan, P. Kumar, S. S. Gan, A. Bryl, J. McKinnell, and U. Ramamurty, Mater. Sci. Eng. A 860, 144270 (2022).
2. M.C.S. Marques et al., J. Mater. Res. Technol. 24, 3937 (2023).
3. V.H. Nguyen, T.T. Nguyen, V.N. Tran, V.H. Truong, and D.G. Lai, J. Sci. Tech. 3, 111 (2025).
4. A.A. Zinger, A. N. Zhakupov, and A. V. Bogomolov, Наука и Техника Казахстана 1, 71 (2022).
5. W. Liu, X. Wang, F. Guo, and C. Shang, Materials 15, (2022).
6. Y. Song, C. Li, Y. Liao, L. Han, and J. Gu, J. Mater. Res. Technol. 24, 9306 (2023).

MỘT PHƯƠNG PHÁP MỚI CHẾ BIẾN XỈ TITAN TỪ SA KHOÁNG VEN BIỂN VIỆT NAM ĐỂ SẢN XUẤT PIGMENT TiO_2

Hoàng Trung Ngôn[1], Trần Anh Khoa[2,3], Phan Đình Tuấn[2,3,*]

[1]Trường Đại học Bách khoa, Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí,
Số 268 Lý Thường Kiệt, Diên Hồng, Thành phố Hồ Chí Minh
[2]Trường Đại học Tài nguyên và Môi trường Thành phố Hồ Chí,
Số 236B Lê Văn Sỹ, Tân Sơn Hòa, Thành phố Hồ Chí Minh
[3]Viện Nghiên cứu Ứng dụng Tài nguyên thiên nhiên, Vật liệu và Môi trường, Tân Bình, Thành phố Hồ Chí Minh

*Email: phantuan23bhht@gmail.com

Tóm tắt:

Ilmenite là tài nguyên khoáng sản titan chủ yếu ở Việt Nam. Để chế tạo các sản phẩm titan như TiO_2, titan kim loại và hợp kim,… cần chế biến ilmenite. Phương pháp sulphate từ lâu đã được coi như không hiệu quả do điều kiện phản ứng khắc nghiệt, thiết bị ăn mòn mạnh, tạo ra nhiều chất thải và chất lượng sản phẩm không cao. Nguyên nhân chủ yêu là do cấu trúc khoáng ilmanite quá bền vững. Một giải pháp mới để phá cấu trúc này là phản ứng với kiềm trước khi cho khoáng đã chuyển hóa tác dụng với tác nhân axit. Điều này sẽ làm cho điều kiện phản ứng nhẹ nhàng hơn, bớt chất thải, thiết bị bớt bị ăn mòn, nhờ đó nâng cao được chất lượng sản phẩm TiO_2. Báo cáo này trình bày các kết quả nghiên cứu chi tiết về xử lý xỉ titan - một nguyên liệu được tạo ra từ ilmanite để sản xuất TiO_2 pigment. Ảnh hưởng của lượng và nồng độ kiềm, nhiệt độ, kích thước hạt đến hiệu suất chuyển hóa xỉ titan đã được nghiên cứu. Kết quả cho thấy phương pháp kiềm hóa ở áp suất và nhiệt độ cao có khả năng cải thiện đáng kể phương pháp sulphate, góp phần tạo ra sản phẩm TiO_2 có khả năng cạnh tranh về chất lượng và giá cả, phục vụ sự phát triển của các ngành công nghiệp trong nước.

Từ khóa: Ilmenite, xỉ titan, kiềm hóa, pigment, phân bố kích thước hạt.

GIỚI THIỆU

TiO_2 như là một pigment được ứng dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực công nghiệp. Các ứng dụng phổ biến bao gồm: vật liệu pha sơn [1], chất độn trong sản xuất giấy [2], cải thiện độ bền màu của mực in [3], làm nguyên liệu cho ngành gốm sứ [4],... Trong các lĩnh vực công nghệ cao, TiO_2 được sử dụng làm linh kiện điện tử [5], vật liệu gốm áp điện [6], thành phần trong sợi quang học [7], tăng độ sáng cho màn hình LED [8] và đặc biệt, dạng thù hình anatase được ứng dụng rộng rãi trong quang xúc tác và diệt khuẩn [9].

Nguồn nguyên liệu chính để sản xuất TiO_2 là quặng ilmenit ($FeTiO_3$) và rutile (TiO_2). Phương pháp sunfat, sử dụng axit sunfuric để phân hủy quặng ilmenit và rutile, cho hiệu suất tách Ti(IV) và Fe(III) đạt đến 99,88 % và 99,90 %, với độ tinh khiết dung dịch tương ứng 98,75 % và 99,18 % [10]. Phương pháp flo hóa ở nhiệt độ cao [11] và flo hóa trong dung dịch [12] cũng đã được nghiên cứu và áp dụng.

Tuy nhiên, các phương pháp axit nói trên có nhược điểm là độc hại, gây ăn mòn thiết bị. Để khắc phục các vấn đề này, phương pháp xử lý kiềm trước khi hòa tan được đề xuất nghiên cứu như một giải pháp thay thế [13]. Trong phương pháp này, TiO_2 từ xỉ titan được xử lý trong dung dịch kiềm mạnh ở điều kiện thường hoặc ở nhiệt độ và áp suất cao, giúp giảm tác động ăn mòn và hạn chế chất thải độc hại.

Hiệu quả của quá trình hòa tan kiềm phụ thuộc vào các thông số công nghệ như thời gian kiềm hoá, nồng đồ NaOH và đặc biệt là kích thước hạt nguyên liệu. Nghiên cứu này tập trung khảo sát các thông số trên đến khả năng tổng hợp TiO_2 bằng phương pháp hòa tan kiềm trong điều kiện nhiệt độ và áp suất cao. Sản phẩm thu được được đánh giá bằng các kỹ thuật nhiễu xạ tia X (XRD), huỳnh quang tia X (XRF), hiển vi điện tử quét (SEM).

THỰC NGHIỆM

Vật liệu

Xỉ titan thu được từ quá trình luyện quặng ilmenit thông qua phản ứng chính trong lò luyện hồ quang như sau:

$$FeTiO_3 + C \rightarrow TiO_2\ (slag) + Fe\ (metal) + CO\ (gas)\quad (1)$$

Thành phần hóa học của mẫu xỉ được trình bày trong Bảng 1 được làm nguyên liệu cho nghiên cứu này. Để khảo sát ảnh hưởng của kích thước hạt đến

quá trình hòa tan kiềm, xỉ được nghiền và sàng thành ba nhóm kích thước hạt với kích thước trung bình lần lượt là 5,79 µm, 5,53 µm và 5,03 µm. Natri hydroxit (NaOH, độ tinh khiết ≥ 98%) được sử dụng làm tác nhân kiềm, dung dịch HCl và nước khử ion được dùng để pha dung dịch cũng như rửa sản phẩm.

Bảng 1: Thành phần hoá của xỉ titan (%kl)

TiO_2	Al_2O_3	SiO_2	CaO	V_2O_5	Fe_2O_3	ZrO_2	Na_2O	khác
91,21	1,06	2,34	0,21	0,15	0,92	1,11	2,55	0,45

Quy trình thực nghiệm

Kiềm hóa xỉ titan: Xỉ titan được phối trộn với NaOH theo tỷ lệ khối lượng 1:1,05, sau đó bổ sung nước để đạt nồng độ NaOH lần lượt là 0,4g/mL, 0,6g/mL và 0,8 g/mL. Hỗn hợp được khuấy ở 90 °C trong 1 giờ, sau đó phản ứng trong thiết bị thủy nhiệt ở 180 °C trong 2-24 giờ. Sản phẩm sau phản ứng được lọc để tách pha rắn và pha lỏng. Pha rắn được rửa bằng nước cất và phân tích thành phần hóa học bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD).

Rửa bằng nước: Phần bã rắn thu được sau khi lọc được rửa bằng nước với tỉ lệ khối lượng giữa chất rắn và nước cất là 1:10. Quá trình rửa được thực hiện trong điều kiện nhiệt độ 60 ^oC trong vòng 10 phút trên máy khuấy từ gia nhiệt. Sau đó hỗn hợp rắn - lỏng được đem lọc chân không. Bột rắn $NaTiO_3$ sau khi sấy khô được đem đi phân tích XRD

Quá trình phản ứng bằng HCl: Hòa tan sản phẩm Na_2TiO_3 vào dung dịch HCl 20 %, tỷ lệ rắn - lỏng là 1:10 trong điều kiện gia nhiệt và khuấy trên máy khuấy từ, tốc độ 300 vòng/phút ở nhiệt độ 60 ^oC trong 1 giờ. Na_2TiO_3 phản ứng với HCl để tạo thành dung dịch $TiOCl_2$ theo phản ứng sau:

$$Na_2TiO_3 + 4HCl \rightarrow TiOCl_2 + 2NaCl + 2H_2O \quad (2)$$

$$TiO_2 + 2HCl \rightarrow TiOCl_2 + H_2O \quad (3)$$

Quá trình thuỷ phân: Muối Ti^{4+} phản ứng với nước để tạo chất rắn không tan. Có thể thực hiện quá trình thủy phân ở nhiệt độ thấp và nhiệt độ cao.

Ở nhiệt độ thấp (25-80 ^oC), quá trình tạo thành axit orthotitanic $Ti(OH)_4$ hoặc $TiO_2.2H_2O$:

$$Ti^{4+} + 4H_2O \rightarrow Ti(OH)_4 + 4H^+ \quad (4)$$

Ở nhiệt độ cao hơn (80-110 ^oC), quá trình thủy phân hình thành hợp chất axit metatitanic $Ti(OH)_2$ hoặc $TiO_2.H_2O$:

$$Ti^{4+} + 2H_2O \rightarrow TiO(OH)_2 + 2H^+ \quad (5)$$

Kết tủa thu được được tách khỏi dung dịch bằng lọc chân không hoặc ly tâm và rửa kỹ bằng HCl loãng.

Quá trình nung: Axit metatitanic sau khi lọc được nung ở 600-800 °C trong 2 giờ để thu được TiO_2:

$$TiO(OH)_2 \rightarrow TiO_2 + 2H_2O \quad (6)$$

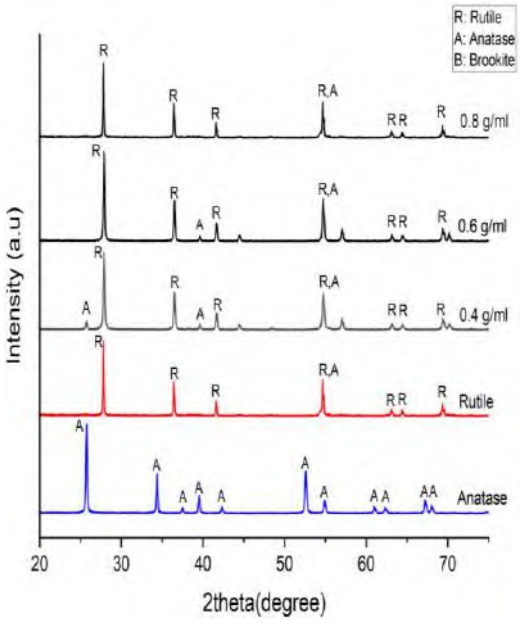
Phương pháp phân tích

Phân bố kích thước hạt được phân tích bằng phương pháp tán xạ laser, thành phần khoáng vật - bằng nhiễu xạ tia X (XRD), thành phần hóa học - bằng huỳnh quang tia X (XRF), vi cấu trúc và phân bố thành phần nguyên tố trên bề mặt mẫu - bằng hiển vi điện tử quét (SEM) và phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX).

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Ảnh hưởng của nồng độ NaOH

Các mẫu khảo sát được kiềm hoá ở nhiệt độ 200 ^oC trong thời gian 21 giờ sau khi nung. Kết quả phân tích XRD các mẫu sản phẩm TiO_2 (Hình 1) cho thấy sự thay đổi pha tinh thể của vật liệu theo các nồng độ khác nhau.



Hình 1: Kết quả phân tích XRD mẫu TiO_2 nồng độ NaOH 0,4; 0,6 và 0,8 g/mL

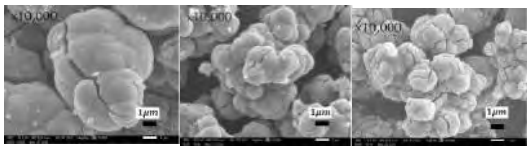
Ở các mẫu tổng hợp với các nồng độ từ 0,4 g/mL đến 0,8 g/mL, sự chuyển pha anatase → rutile được ghi nhận rõ rệt. Cụ thể, mẫu 0,4 g/mL chứa cả hai pha anatase và rutile, trong đó anatase chiếm ưu thế với các đỉnh cường độ cao. Khi tăng nồng độ lên

0,6 g/mL, cường độ các đỉnh rutile tăng đáng kể trong khi các đỉnh anatase suy giảm, cho thấy quá trình chuyển pha đang diễn ra. Đặc biệt, tại nồng độ 0,8 g/mL, rutile trở thành pha chủ yếu, thể hiện qua các đỉnh nhiễu xạ sắc nét và cường độ cao, trong khi các đỉnh anatase hầu như không còn rõ rệt.

Kết quả phân tích phổ XRD cho thấy sự thay đổi rõ rệt trong thành phần pha tinh thể của vật liệu TiO_2 theo nồng độ. Cụ thể, khi nồng độ tăng từ 0,4 g/mL đến 0,8 g/mL, pha anatase dần chuyển hóa sang rutile. Tại nồng độ cao (0,8 g/mL), rutile trở thành pha chiếm ưu thế, trong khi anatase chỉ còn tồn tại với cường độ rất thấp.

Sự chuyển pha anatase → rutile diễn ra rõ rệt, cho thấy nồng độ là yếu tố ảnh hưởng mạnh đến quá trình kết tinh và phân bố pha của TiO_2**.**

Kết qua chụp kính hiển vi điện tử (SEM) (Hình 2) cho thấy: khi nồng độ NaOH tăng từ 0,4-0,8 g/mL, kích thước hạt TiO_2 giảm dần, trong khi mức độ phân tán và độ xốp tăng lên. Ở nồng độ thấp (0,4 g/mL), TiO_2 hình thành các khối kết tụ lớn với bề mặt mịn và hạt có kích thước lớn.



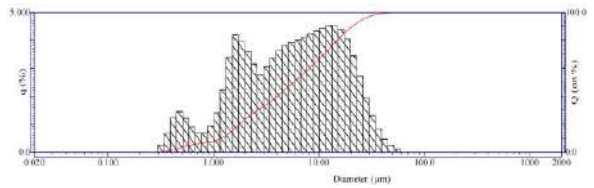
a *b* *c*

Hình 2: Ảnh SEM mẫu TiO_2 thủy nhiệt ở nồng độ NaOH a) 0,4 g/mL, b) 0,6 g/mL, 0,8 g/mL

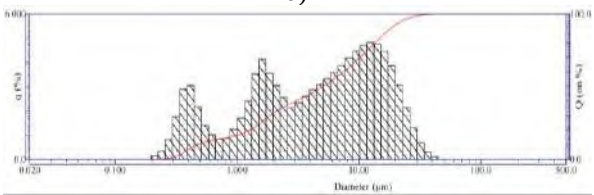
Khi tăng nồng độ NaOH, quá trình phản ứng và phân rã hạt xảy ra mạnh hơn, dẫn đến sự giảm kích thước và tăng độ xốp, phù hợp với đặc điểm của phản ứng kiềm hóa mạnh trong điều kiện thủy nhiệt.

Ảnh hưởng của kích thước hạt

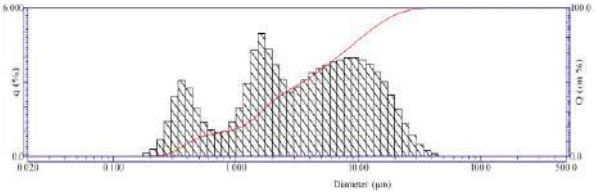
Xỉ titan được nghiền ở 3 thời gian nghiền khác nhau, ứng với thời gian nghiền để được 3 tập hợp hạt a, b, c với kích thước hạt trung bình là 5,79 µm, 5,53 µm và 3,03 µm (Hình 3).



a)



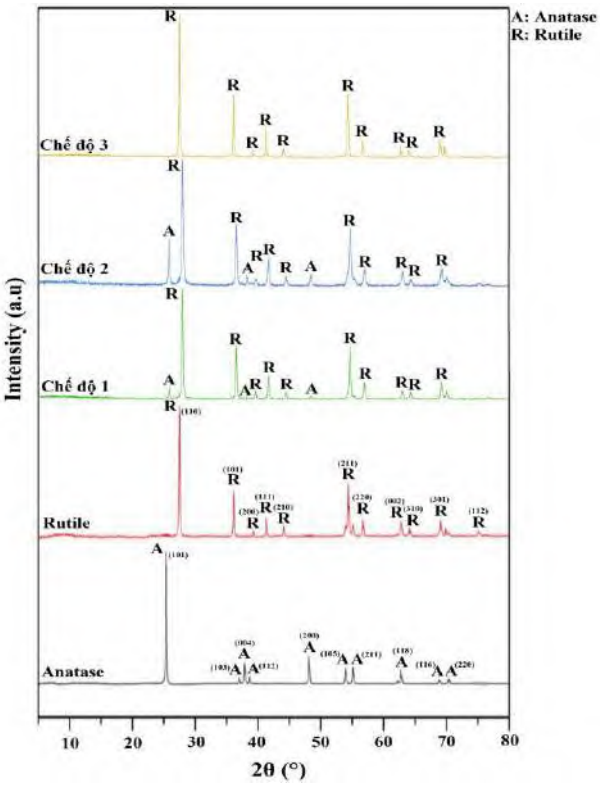
b)



c)

Hình 3: Phân bố kích thước hạt ở các chế độ nghiền a, b, c

Xỉ titan nghiền được kiềm hóa, hòa tan, kết tủa, sấy, nung để thu TiO_2 như đã nêu trên. Kết quả phân tích XRD (Hình 4) các mẫu sản phẩm theo kích thước ở 3 loại hạt nghiền thể hiện rõ thành phần pha tinh thể và sự biến đổi giữa các chế độ nghiền.



Hình 4: Phổ XRD sản phẩm ứng với các tập hợp hạt nguyên liệu nghiền khác nhau

Chế độ nghiền a cho thấy cả hai pha anatase và rutile đều hiện diện trong đó pha anatase chiếm ưu thế hơn. Ở chế độ nghiền b, pha rutile bắt đầu tăng lên rõ rệt, mặc dù vẫn còn một số đỉnh của anatase với cường độ giảm. Ở chế độ nghiền c, gần như toàn bộ là pha rutile, pha anatase không còn, chứng tỏ đã xảy ra quá trình chuyển pha hoàn toàn từ anatase sang rutile.

KẾT LUẬN

Phương pháp kiềm hoá áp suất cao được đánh giá là phù hợp để sản xuất bột màu TiO_2 do sản phẩm cuối cùng đạt độ tinh khiết cao của pha rutile và có độ kết tinh tốt.

Nồng độ NaOH ảnh hưởng đến sự phân bố đồng đều của các hạt. Ở nồng độ NaOH 0,4 g/mL, TiO_2 có hình cầu rõ ràng, đồng đều và độ kết tinh tốt. Tỷ lệ pha rutile đạt giá trị cao nhất ở nồng độ NaOH 0,8 g/mL, tuy nhiên khả năng kết tinh của tinh thể TiO_2 có xu hướng giảm.

Kích thước hạt nguyên liệu có ảnh hưởng đến khả năng thu hồi TiO_2 nhưng không ảnh hưởng nhiều đến khả năng kết tinh của $TiO(OH)_2$. Dạng đẳng hướng chính của TiO_2 thu được là rutile.Nhóm hạt ở chế độ 3 có kích thước trung bình 3,53 µm cho khối lượng thu hồi và độ tinh khiết cao nhất.

Tài liệu tham khảo

1. Phan Đình Tuấn và nnk, Nghiên Cứu Chế Tạo Bột TiO_2 Kích Thước Nanomet Và Ứng Dụng (2010)
2. Y. Liu, D. Shao, W. Wang, L. Yi, D. Chen, H. Zhao, J. Wu, T. Qi, C. Cao, RSC Advances, 6, 59541-59549 (2016).
3. G, Rajakumar, A. A. Rahuman, S. M. Roopan, V. G. Khanna, G. Elango, C. Kamaraj, A. A. Zahir, K. Velayutham, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 91, 23-29 (2012).
4. D. Li, H. Song, X. Meng, T. Shen, J. Sun, W. Han, X. Wang, Nanomaterials, 10, 3 (2020).

N.V.U. Nhi, Ceramics-Silikáty, 67, 1, 58-63 (2023).

5. H. T. Ngon, P. D. Tuan, K. D. T. Kien, Ceramics-Silikáty, 67, 3, 291-296 (2023).
6. H. T. Ngon, P. D. Tuan, N. T. Anh, K. D. T. Kien, Journal of Ceramic Processing Research, 25, 3, 375-383 (2024).
7. H. T. Ngon, P. D. Tuan, T. A. Khoa, K. D. T. Kien, T. K. Vi, V. N. Tuyet, Indonesian Journal of Chemistry, 25, 2, 471-481 (2025).
8. H. T. Ngon, P. D. Tuan, L. C. Hung, N. T. L Huong, K. D. T. Kien, V. N. Tuyet, T. K. Vi, Tạp chí phân tích Hóa, Lý và Sinh học, Tập 30,số 2A/2024 (2024)
9. M. A. L. Zavala, S. A. L. Morales, M. Ávila-Santos Heliyon, 3, 11, e00456 (2017).
10. J. Gambogi, Titanium, Minerals Yearbook, United States Geological Survey, Vol, 1 Metals and Minerals (1998).
11. A. E. Grau, Canadian Metallurgical Quarterly, 18, 31 313-321 (1979).
12. A. Grau, D. Poggi, Canadian Institute of Mining and Metallurgy, 17, 1, 97-102 (1978).
13. B. C. McLoughlin, N. G. Bernard, J. Bultitude-Paull, R. Franklin, V. Sahajwalla, J. Moon, 1ST ISS Australian Section Meeting Proceedings, 43-50 (1998).
14. K.D.T. Kien, D.Q. Minh, H.N. Minh,

NGHIÊN CỨU ỨNG DỤNG VẬT LIỆU CÁCBON NANO TRONG LỚP MẠ ĐIỆN KIM LOẠI - HỢP KIM

Nguyễn Xuân Toàn[2,3], Trần Văn Hậu[1], Nguyễn Thị Minh Hiền[1], Phạm Văn Trình[1], Mai Thị Phượng[1], Nguyễn Thị Vân Anh[1], Nguyễn Thanh Hà[1], Lê Hồng Duyên[1], Phạm Hồng Hạnh[1], Đỗ Chí Linh[1], Phan Ngọc Minh[2], Lê Tuấn Minh[1], Bùi Hùng Thắng[1,*]

[1]Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, Hà Nội, Việt Nam
[2]Học Viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, Hà Nội, Việt Nam
[3] Viện Hóa học Môi trường quân sự, Binh chủng hóa học, Hà Nội, Việt Nam

* Email: thangbh@ims.vast.ac.vn

Tóm tắt:

Trong những năm gần đây, việc ứng dụng vật liệu nano cacbon vào lớp phủ kim loại và hợp kim đã trở thành một hướng nghiên cứu đầy tiềm năng, nhằm cải thiện đáng kể các tính chất cơ học và khả năng chống ăn mòn của lớp phủ bảo vệ. Nhờ đặc tính nổi bật như độ cứng cao, độ bền cơ học vượt trội và tính ổn định hóa học, các vật liệu cacbon nano (CNM) điển hình như ống nano cacbon (CNT) và graphene (Gr) có tiềm năng ứng dụng để gia cường cho lớp phủ điện hóa. Nghiên cứu này tập trung đánh giá và tối ưu hóa hiệu quả gia cường của CNT và Gr trong các lớp phủ niken (Ni) và kẽm-niken (Zn-Ni). Kết quả cho thấy lớp phủ Ni/CNM có độ cứng tăng hơn 45% so với lớp mạ điện Ni truyền thống. Đặc biệt, lớp phủ Zn-Ni/CNM có độ cứng tăng trên 1,5 lần và tốc độ mài mòn thấp hơn 4,47 lần so với lớp phủ Zn-Ni thông thường. Bên cạnh đó, việc bổ sung CNM còn góp phần cải thiện cấu trúc tinh thể và tăng cường khả năng chống ăn mòn của lớp phủ. Những kết quả đạt được đã khẳng định tiềm năng ứng dụng của vật liệu nano cacbon trong chế tạo lớp phủ chức năng, đặc biệt là các lớp mạ điện kim loại và hợp kim trong lĩnh vực công nghiệp.

Từ khóa: Vật liệu cacbon nano, graphene, ống nano cacbon, mạ điện.

GIỚI THIỆU

Mạ điện là công nghệ quan trọng trong các ngành công nghiệp, giúp tăng cường độ bền và chống ăn mòn của kim loại hoặc hợp kim. Vấn đề bảo vệ bề mặt kim loại khỏi tác động ăn mòn do môi trường hoặc các tác động mài mòn do ma sát là rất cần thiết. Trong số các phương pháp bảo vệ bề mặt, thì phương pháp mạ điện rất hiệu quả để bảo vệ bề mặt các chi tiết máy.

Trong những năm gần đây, nhiều lớp phủ composite được phát triển để tăng cường khả năng chống mài mòn, tăng độ cứng cũng như cải thiện nhiều tính chất cơ lý khác cho lớp mạ điện. Trong số đó, vật liệu nano cacbon (CNM) tồn tại ở nhiều dạng thù hình khác nhau với những tính chất cơ lý vượt trội được xem là một ứng viên tiềm năng. Với cấu trúc tinh thể hoàn hảo và liên kết cộng hóa trị mạnh giữa các nguyên tử cacbon, vật liệu nano cacbon sở hữu độ cứng và sức bền kéo ưu việt. CNTs là một trong những dạng thù hình của cacbon có mô đun Young khoảng 950 GPa và độ bền kéo có thể lên đến 100 GPa cho thấy khả năng chịu lực và biến dạng cực kỳ tốt [1, 2]. Bên cạnh đó, vật liệu graphen được đánh giá là vật liệu siêu bền với môđun Young khoảng 1 TPa và độ bền kéo có thể lên đến 130 GPa.

Trên thế giới, đã có một số nhóm nghiên cứu ứng dụng Gr và graphen oxit (GO) để gia cường vào lớp mạ điện Zn-Ni. Nghiên cứu của Jun Zhang Chunxu Pan với phương pháp mạ điện điện cực ngược xung (PRE) cho độ cứng tăng 2,3 lần so với lớp mạ điện Zn-Ni thông thường [3]. Rekha và Chandan Srivastava đã nghiên cứu lớp mạ điện hợp kim Zn-Ni cho thấy khả năng chống ăn mòn tăng lên khi lượng GO là 0,5 g/L [4]. Punith Kumar và cộng sự đã gia cường graphen vào lớp mạ điện hợp kim ZnNiFe, kết quả chỉ ra rằng lớp phủ ZnNiFe gia cường graphen có độ ổn định và khả năng chống ăn mòn cao hơn 50 % so với lớp phủ ZnNiFe thông thường [5]. Rekha và cộng sự cũng đã nghiên cứu về khả năng chống ăn mòn của lớp phủ composite SnZn-GO và ZnNi-GO và giới thiệu lớp phủ composite mới để bảo vệ nền thép khỏi bị ăn mòn [6, 7]. Như vậy, khi gia cường Gr vào lớp mạ điện hợp kim Zn-Ni làm tăng độ cứng và giảm độ mài mòn, qua đây cho thấy tiềm năng ứng dụng của vật liệu CNM trong mạ điện [8-10]. Trong bài báo này tập thể nghiên cứu trình bày tổng quan những kết quả đạt được trong sử dụng các vật liệu cacbon

nano như CNT, graphen gia cường vào trong lớp mạ điện kim loại Ni và hợp kim Zn- Ni.

THỰC NGHIỆM

2.1. Vật liệu cacbon nano

Vật liệu CNT được tổng hợp tại Viện Khoa học vật liệu bằng phương pháp lắng đọng hơi hóa học từ các tiền chất C_2H_2, N_2 và H_2, với đường kính từ 10 đến 30 nm và chiều dài trong khoảng 1-3 µm. Vật liệu graphene cũng được chế tạo tại Viện thông qua phương pháp bóc tách pha lỏng từ nguyên liệu graphite sử dụng kỹ thuật siêu âm, thu được các tấm graphene có độ dày từ 5-9 nm và kích thước vảy trong khoảng 80 nm đến 3 µm.

2.2. Biến tính vật liệu cácbon nano

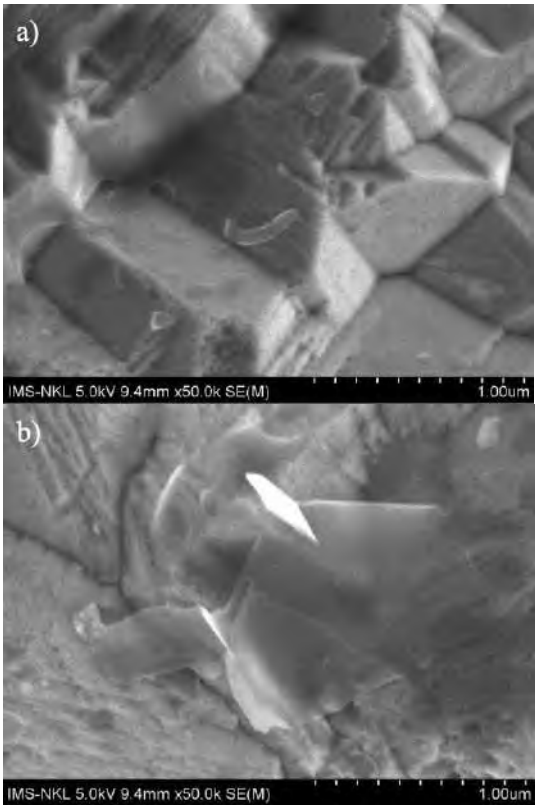
Để tăng khả năng phân tán và độ ổn định của vật liệu Gr và CNTs trong các dung môi phân cực, vật liệu Gr, CNTs cần được biến tính để thay đổi cấu trúc bề mặt bằng các phương pháp vật lý hay hóa học [3]. Phương pháp biến tính hóa học trong nghiên cứu này lựa chọn là phương pháp oxy hóa bằng hỗn hợp axit HNO_3/H_2SO_4 đậm đặc theo tỉ lệ 1/3. Khuấy hỗn hợp axit và Gr, CNTs với tốc độ 500 vòng/phút trong 5 giờ ở nhiệt độ 70^oC. Tiếp theo, tiến hành lọc rửa sản phẩm huyền phù bằng máy lọc hút chân không để loại bỏ thành phần axít dư để thu được sản phẩm Gr và CNTs biến tính hóa học với nhóm chức -COOH.

2.3. Quá trình mạ điện

Lớp phủ kim loại Ni và hợp kim Zn-Ni ở pha η được mạ điện trên các đế thép mềm có kích thước 50×40×1 mm. Trước khi mạ điện, nền thép được mài bằng giấy nhám tiêu chuẩn P1500, sau đó được tẩy dầu mỡ bằng cách hoạt hóa bề mặt kim loại nền bằng dung dịch axít HCl 10% trong 20 giây. Tiếp theo, rửa sạch bằng nước cất và đưa nhanh đến dung dịch mạ điện. Đế thép được mạ điện bằng nguồn điện một chiều (DC- Agilent, Hoa Kỳ), sử dụng mật độ dòng điện là 2 A/dm^2 và nhiệt độ duy trì ở 45^oC. Quá trình mạ điện diễn ra trong 90 phút. Sau quá trình mạ, lớp phủ được rửa sạch lại bằng nước cất để loại bỏ dung dịch mạ còn dư. Cuối cùng, lớp phủ được sấy khô bằng khí nén và thực hiện các phép đo đạc khảo sát tính chất.

2.4. Các phương pháp phân tích

Kính hiển vi điện tử quét S-4800 của Hitachi được sử dụng để đánh giá hình thái học của vật liệu nano cacbon và lớp phủ. Độ cứng của lớp phủ được xác định bằng phương pháp đo độ cứng Vickers (tiêu chuẩn TCVN 258). Khả năng chịu mài mòn của vật liệu được đánh giá thông qua thử nghiệm mài mòn bằng thiết bị BEVS 2803 (tiêu chuẩn ASTM) với các điều kiện: tải trọng 0,1 N, quãng đường trượt 5 cm, tốc độ 20 vòng/phút và bi thử có đường kính 6 mm, độ cứng 700-900 HV.



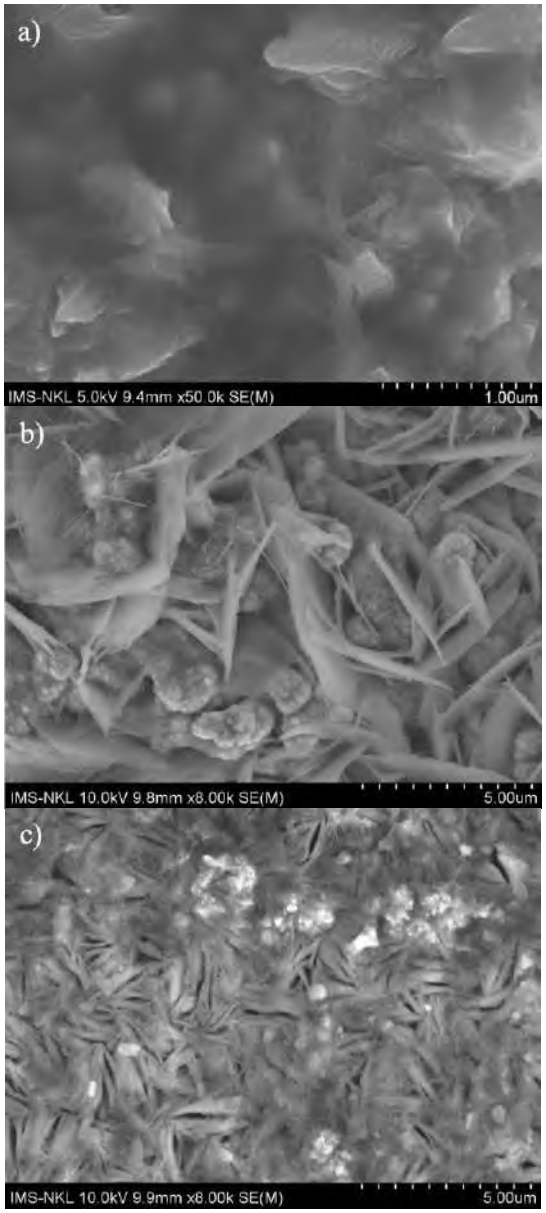
Hình 1: Ảnh SEM của các lớp mạ điện
a) Ni-CNT, b) Ni-Gr

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Hình 1 là ảnh SEM hình thái học bề mặt của các lớp mạ điện Ni-CNT và Ni-Gr. Với mẫu mạ điện Ni-CNT trên hình 1a cho thấy bề mặt lớp mạ thể hiện sự hình thành các hạt Ni kích thước khá đồng đều, xen kẽ với các ống CNT lộ ra hoặc nằm chìm trong nền. Với mẫu mạ điện Ni-Gr trên Hình 1b có thể quan sát các mảng graphene dạng tấm mỏng, xếp chồng và có độ phẳng cao trên nền Ni, góp phần làm giảm khuyết tật hạt và cải thiện khả năng che phủ. Việc xuất hiện CNT và Gr trên lớp mạ góp phần nâng cao các tính chất cơ lý cho lớp mạ điện.

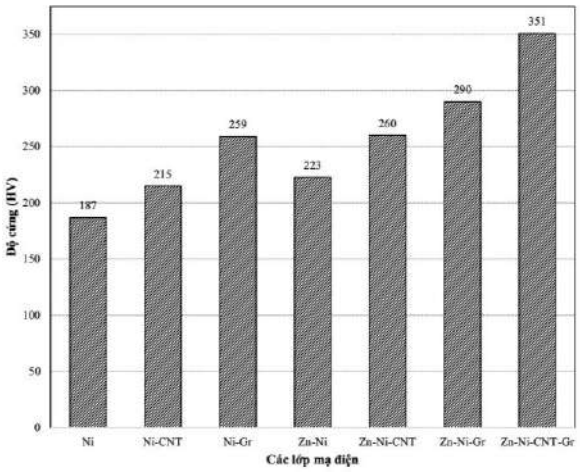
Hình 2 là ảnh SEM hình thái học bề mặt của các lớp mạ điện Zn-Ni-CNT, Zn-Ni-Gr, Zn-Ni-CNT-Gr ở pha η. Ở mẫu Zn-Ni-CNT trên hình 2a cho thấy bề mặt lớp mạ gồm các cụm hạt hợp kim Zn-Ni mịn, phân bố khá dày đặc, có sự xuất hiện và vai trò của CNTs trong việc tạo nhân mầm, giúp các hạt hợp kim phát triển đồng đều hơn và hạn chế sự hình

thành tinh thể to, từ đó tăng khả năng bám dính và chống ăn mòn. Trong khi đó, mẫu Zn-Ni-Gr trên hình 2b cho thấy bề mặt lớp mạ xuất hiện nhiều mảng tấm mỏng phủ lên trên các cụm hạt Zn-Ni. Graphene phân bố hình thành các lớp xếp chồng, giúp lớp phủ tăng cường khả năng che chắn bảo vệ.



Hình 2: Ảnh SEM của các lớp mạ điện ở pha η của a) Zn-Ni-CNT, b) Zn-Ni-Gr, c)Zn-Ni-CNT-Gr

Khi phối hợp cả CNTs và Gr như trên Hình 2c, bề mặt lớp mạ thể hiện cấu trúc phức tạp hơn, với các tinh thể Zn-Ni dạng vảy phân bố khá dày đặc, xen lẫn sự hiện diện của CNTs và graphene. Nhìn chung, lớp phủ có mật độ phủ kín bề mặt tốt hơn, các cụm hạt Zn-Ni được sắp xếp đều đặn hơn so với hai trường hợp riêng lẻ. Sự kết hợp CNTs và Gr cho thấy hiệu ứng cộng hưởng: CNTs tạo tâm mầm giúp hạt mịn, còn graphene định hướng theo dạng tấm, từ đó hình thành cấu trúc bề mặt đồng đều, bám chắc và có tiềm năng cải thiện tính chất chống ăn mòn cũng như cơ học.

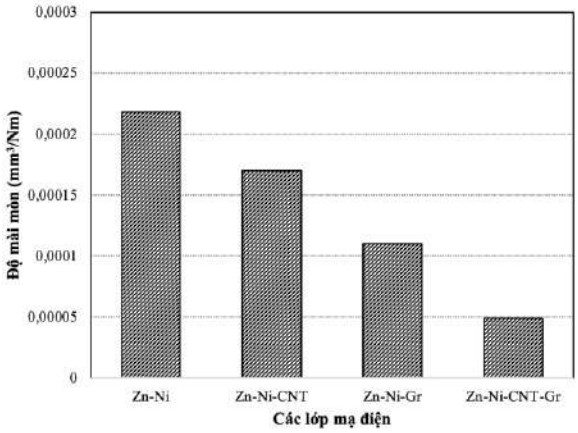


Hình 3: Độ cứng tế vi Vicker của các lớp mạ điện kim loại và hợp kim

Tập thể nghiên cứu đã sử dụng Máy đo độ cứng vi mô Shimadzu để đo độ cứng Vickers của lớp phủ. Hình 3 thể hiện kết quả đo độ cứng tế vi Vicker của các lớp mạ điện kim loại và hợp kim, qua đó cho thấy ảnh hưởng rõ rệt của việc bổ sung vật liệu nano CNTs và graphene. Lớp mạ Ni thuần có độ cứng thấp nhất, đạt 187 HV, phản ánh cấu trúc hạt Ni lớn và ít khuyết tật với cơ tính không cao. Khi bổ sung CNTs, độ cứng tăng lên 215 HV, chứng tỏ CNTs đã đóng vai trò như hạt mầm dị thể, giúp tinh thể Ni mịn và phân bố đồng đều hơn. Đặc biệt, với graphene, độ cứng đạt 259 HV, cao hơn so với CNTs, cho thấy graphene có khả năng tăng cường bền cơ học hiệu quả hơn nhờ cấu trúc tấm chắn và tương tác tốt với nền Ni. Trong hệ hợp kim Zn-Ni, lớp mạ thuần đạt 223 HV, cao hơn Ni và ở pha η. Khi bổ sung CNTs và graphene, độ cứng lần lượt tăng lên 260 HV và 290 HV, phản ánh vai trò đồng thời của CNTs trong việc tinh thể hóa mịn và graphene trong việc cản trở chuyển động lệch, nâng cao cơ tính. Đáng chú ý, lớp mạ Zn-Ni-CNT-Gr có độ cứng cao nhất, đạt 351 HV, thể hiện hiệu ứng cộng hưởng: CNTs giúp kiểm soát kích thước hạt, trong khi graphene định hướng cấu trúc tấm chắn, tạo nên lớp phủ composite bền chắc và đồng đều. Như vậy, xu hướng bổ sung CNTs và graphene đều cải thiện độ cứng lớp mạ, trong đó graphene tỏ ra hiệu quả hơn CNTs, và sự kết hợp cả hai cho kết quả tối ưu, mở ra triển vọng ứng dụng trong các lớp phủ cần độ bền cơ học và chống mài mòn cao.

Chúng tôi tiếp tục lựa chọn các lớp mạ Zn-Ni-CNT, Zn-Ni-Gr và Zn-Ni-CNT-Gr trong nghiên cứu khả năng chống mài mòn. Hình 4 trình bày kết quả đo

độ mài mòn của các lớp mạ điện hợp kim Zn-Ni và composite. Kết quả cho thấy lớp mạ Zn-Ni thuần có độ mài mòn cao nhất, đạt $2,18\times10^{-4}$ mm³/N·m, phản ánh khả năng chống mài mòn còn hạn chế. Khi bổ sung CNTs, độ mài mòn giảm xuống còn $1,71\times10^{-4}$ mm³/Nm, chứng tỏ CNTs phân tán trong nền mạ đã làm tinh thể hóa mịn, tăng độ bền liên kết và hạn chế sự bong tách dưới tác động cơ học. Đối với lớp mạ Zn-Ni-Gr, giá trị mài mòn tiếp tục giảm mạnh xuống $1,12\times10^{-4}$ mm³/Nm, cho thấy graphene với cấu trúc tấm chắn có khả năng phân tán ứng suất tốt, tạo bề mặt chống mài mòn hiệu quả hơn so với CNTs. Đáng chú ý, lớp mạ Zn-Ni-CNT-Gr đạt giá trị mài mòn thấp nhất, chỉ $4,88\times10^{-5}$ mm³/N·m, thể hiện hiệu ứng cộng hưởng của CNTs và graphene: CNTs đóng vai trò hạt mầm tạo cấu trúc hạt mịn, còn graphene gia cường theo dạng tấm, từ đó hình thành lớp phủ composite có độ bền cơ học và khả năng chống mài mòn vượt trội. Kết quả này khẳng định việc kết hợp đồng thời CNTs và graphene trong nền hợp kim Zn-Ni là giải pháp tối ưu để cải thiện đáng kể độ bền mài mòn của lớp mạ.



Hình 4: Độ mài mòn của lớp mạ điện hợp kim

KẾT LUẬN

Tập thể nghiên cứu đã chế tạo thành công lớp mạ điện kim loại Ni và hợp kim Zn-Ni gia cường CNM. Kết quả cho thấy lớp mạ điện kim loại Ni và hợp kim Zn-Ni gia cường bằng vật liệu nano carbon có hình thái bề mặt và cấu trúc tinh thể đồng đều hơn so với lớp mạ thông thường. Độ cứng của lớp phủ Ni-CNTs và lớp phủ Ni-Gr lần lượt cao hơn 15 % và 39 % so với lớp phủ Ni thông thường. Đặc biệt lớp phủ Zn-Ni-CNT-Gr đạt độ cứng 350,21 HV, tăng 58,7 % so với lớp mạ Zn-Ni không gia cường, đồng thời độ mài mòn giảm 4,47 lần, từ $2,18\times10^{-4}$ mm³/N·m xuống còn $4,88\times10^{-5}$ mm³/N·m. Những kết quả này khẳng định việc gia cường Gr và CNTs vào lớp mạ điện kim loại Ni và hợp kim Zn-Ni không chỉ cải thiện cấu trúc vi mô mà còn nâng cao đáng kể độ cứng và khả năng chống mài mòn của lớp phủ, qua đó mở ra tiềm năng ứng dụng của nano carbon trong các lớp phủ bảo vệ.

Lời cảm ơn: Công trình này được thực hiện với sự hỗ trợ về tài chính của Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam thông qua nhiệm vụ mã số UDSPTM.03/23-24.

Tài liệu tham khảo

1. V.N. Popov, Materials Science and Engineering R: Reports, 43(3), 61-102 (2004).
2. N. Gupta, S.M. Gupta, S.K. Sharma, Carbon Letters, 29(5), 419-447 (2019).
3. S. Li, G. Song , Q. Fu , C. Pan , Journal of Alloys and Compounds, 777, 877-885 (2019).
4. S. Li, G. Song, Y. Zhang, Q. Fu, C. Pan, ACS omega, 6(21),13728-13741 (2021).
5. M.P. Kumar, S. Ray, C. Srivastava, Diamond and Related Materials, 107, 107904 (2020).
6. M.Y. Rekha and C. Srivastava, Metallurgical and Materials Transactions A, 50, 5896-5913 (2019).
7. M.Y. Rekha, A. Kamboj, C. Srivastava, Thin Solid Films, 636, 593-601 (2017).
8. C. Sun et al., ACS Omega, 9(4), 4360-4370 (2024).
9. Y. Xia, et al., Inorganics (MDPI), 12(2), 56 (2024).
10. S. Awasthi et al., Heliyon, 10(7), e32519 (2024).

ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR OF TIO_2 FROM $TICL_3$ DISSOLVED IN NON-AQUEOUS SOLVENTS: A CYCLIC VOLTAMMETRIC STUDY

Le Duc Tam[1,2,3], Thi-Hinh Dinh[1], Do Van Kiem[1], Nguyen Thi Thuy Trinh[1], Hoang Anh Viet[3], Nguy Phan Tin[4], Tu Le Manh[1,*]

[1]Applied Electrochemical Lab, Faculty of Materials Science and Engineering, School of Engineering, Phenikaa University, Duong Noi, Ha Noi
[2]Nano Institute, School of Engineering, Phenikaa University, Duong Noi, Ha Noi
[3]Vietnam - Korea Institute of Science and Technology, Hoa Lac, Ha Noi
[4]School of Engineering Physics, Hanoi University of Science and Technology, No. 1 Dai Co Viet, Bach Mai, Ha Noi

*Email: tu.lemanh@phenikaa-uni.edu.vn

Abstract

In most recent studies, Titanium oxide (TiO_2) has been commonly synthesized by wet-chemical route, sol-gel or hydrothermal method. However, these methods are time-consuming, composed of many steps, dealing with toxic solvents, and difficult to control the morphology and structure of the material. Facing these problems, this study presents an electrochemical method to synthesize TiO_2 from titanium (III) chloride ($TiCl_3$) dissolved in non-aqueous solvents based on ethylene glycol (EG). The electrochemical behavior of Ti (III) in EG onto a glassy carbon electrode was investigated using cyclic voltammetry (CV). From CVs, the results have shown typical reduction-oxidation peaks, which confirmed the electrodeposition of TiO_2 from Ti (III) in EG occurring in one-electron step, simultaneously with a concomitant reaction. The process has been evaluated using a scan rate study, indicating a typical linearity between the cathodic peak current density vs. the square root of the potential scan rate, confirming the diffusion-controlled character. From the scan rate study, the diffusion coefficient of Ti(III) in EG was determined. Moreover, the formation of the electrodeposited TiO_2 was confirmed by XRD measurements.

Keywords: TiO_2 electrodeposition, non-aqueous solvents, nucleation and growth;

INTRODUCTION

Titanium dioxide (TiO_2) has long been recognized as a versatile functional material owing to its outstanding electrochemical stability, n-type semiconducting characteristics, and broad applicability in catalysis, energy conversion and storage, and chemical or biological sensing applications [1-4]. The physicochemical properties of TiO_2 - particularly its surface reactivity, defect states, crystalline phase, and electron-transfer behavior - can be systematically modulated through precise control of synthesis parameters and reaction media. In this context, non-aqueous synthetic routes employing titanium precursors have proven particularly effective for tailoring the structure and functional performance of TiO_2 [5-7].

Dissolving $TiCl_3$ in anhydrous organic media affords a water-free pathway to TiO_2 in which the expanded electrochemical potential window and altered solvation/nucleation environment can be leveraged to tailor surface reactivity and redox behavior [6, 8]. Notably, whereas non-aqueous syntheses of TiO_2 predominantly employ $TiCl_4$ or titanium alkoxides [9-12], reports that explicitly use $TiCl_3$ in non-aqueous solvents remain comparatively rare; a representative example is the ethanol-based, non-alkoxide sol-gel route that yields TiO_2 aerogels after supercritical drying. By contrast, $TiCl_3$ is more commonly used in aqueous hydrolytic schemes [13].

A variety of wet-chemical strategies have been developed for the synthesis of TiO_2, including sol-gel, hydrothermal, and solvothermal methods, each offering distinct advantages in terms of morphological control, crystallinity, and surface property tuning [14-16]. Recently, many researchers have shown interest in employing the electrochemical (electrolysis) synthesis method for the preparation of TiO_2, owing to its distinct advantages such as low cost, simple operation with easily accessible equipment, high flexibility, minimal contamination, and environmentally friendly nature [17-19]. Although numerous reports have demonstrated the electrochemical synthesis of TiO_2 in aqueous and non-aqueous media [20-22].

This study applies cyclic voltammetry to examine the electrochemical behavior of TiO_2 derived from $TiCl_3$ dissolved in various non-aqueous solvents.

We aim to characterize redox features, investigate solvent-dependent effects on peak potentials and reversibility, and elucidate underlying mechanistic pathways, thus extending TiO_2 electrochemistry knowledge beyond conventional aqueous frameworks.

EXPERIMENTAL

Electrolyte Preparation

Titanium (III) chloride ($TiCl_3$·HCl (30 %), Aladdin), ethylene glycol ($C_2H_6O_2$, Xilong Scientific Co. China, ≥ 99.5 %), and Natri Chloride (NaCl, Sigma-Aldrich, ≥ 99.0 %) were used as received. $TiCl_3$ electrolyte solutions were prepared by dissolving $TiCl_3$ solution into EG and NaCl to obtain a solution in 100 mM, using a magnet stirrer at 50 °C for 3 hours until obtaining a homogenous solution. These electrolyte solutions were kept in a desiccator before experiments.

Electrochemical tests

The CV tests were performed to investigate the mechanisms and kinetics of TiO_2 electronucleation using a conventional three-electrode cell, which is composed of a glassy carbon with 0.0707 cm^2 surface area as the working electrode (GCE); a graphene rod and a silver wire are counter electrode and quasi-reference electrode, respectively. The electrochemical experiments were performed in an Ametek VersaSTAT 3/Potentiostat Galvanostat (Princeton Applied Research) coupled with the VersaStudio software installed on a personal computer (PC) for experimental control and data collection. To facilitate XRD measurements of TiO_2 deposit, which require large sample area, the Cu plate was used as the working electrode instead of the GCE.

Surface characterization

The structural, morphological, and compositional analyses of TiO_2 electrodeposits were performed by X-ray diffraction (XRD, RINT/PMAX 2500, Rigaku, Japan) and scanning electron microscopy (SEM), respectively.

RESULTS AND DISCUSSION

Electrochemical test study

The results of electrochemical study in figure 1 shows a typical CV recorded in the system GCE/100 mM Ti(III) dissolved in EG as a supporting electrolyte at room temperature at varying scan rates from 20 mV/s to 100 mV/s. Both anodic and cathodic peak currents increase with scan rate, indicating a diffusion-controlled electrochemical process, while the concurrent peak potential shifts at higher scan rates suggest kinetic limitations in electron transfer.

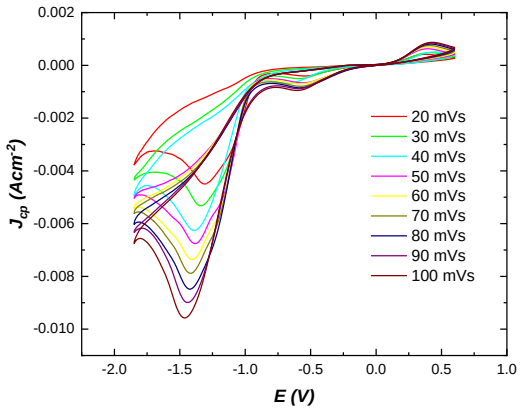


Figure 1: Cyclic voltammograms recorded in the system GCE at 0.1 M $TiCl_3$ in EG at room temperatures with differents potential scan rate of from 20 to 100 mVs^{-1}

Cyclic voltammetry of the $TiCl_3$ solution in a non-aqueous medium shows anodic and cathodic peaks whose currents gradually increase with the increase of the scan rate, showing typical behavior of a diffusion-controlled process. The anodic peak corresponds to the oxidation of Ti^{3+} to Ti^{4+}, which subsequently undergoes condensation to TiO_2 nuclei, while the cathodic response likely arises from partial reduction or surface redox processes of intermediate oxo-chloro complexes. Peak potential shifts at higher scan rates indicate kinetic constraints in electron transfer. Such behavior aligns with previous studies on titanium chloride precursors, where solvent coordination and chloride complex stability strongly influence redox potential and nucleation dynamics, although reports on $TiCl_3$ in non-aqueous systems remain relatively rare [6, 13, 23].

The plot of cathodic peak current density ($-j_{cp}$) versus the square root of the scan rate ($v^{1/2}$) for $TiCl_3$ solution (20-100 mV/s) exhibits a linear behavior with high correlation coeficient (R^2 = 0.9988) with the fitted equation of $-j_{cp} = 0.0285\ v^{1/2} + 0.0004$ ($R^2 = 0.9986$).

This linearity confirms that the cathodic process is governed primarily by diffusion regime, consistent with the Randles-Ševčík relationship for diffusion-

controlled redox systems. The positive slope reflects the proportionality of current density to $v^{1/2}$, while the negligible intercept suggests minimal capacitive or adsorption-related contributions under the tested conditions. This behavior aligns with reports on Ti^{3+}/Ti^{4+} electrochemistry in chloride-containing non-aqueous electrolytes, where electron transfer is coupled with diffusion of soluble Ti species toward the electrode surface [6, 24]. The excellent fit also supports that nucleation and growth of TiO_2 from $TiCl_3$ occur after a diffusion-limited reduction step rather than through adsorption-controlled kinetics.

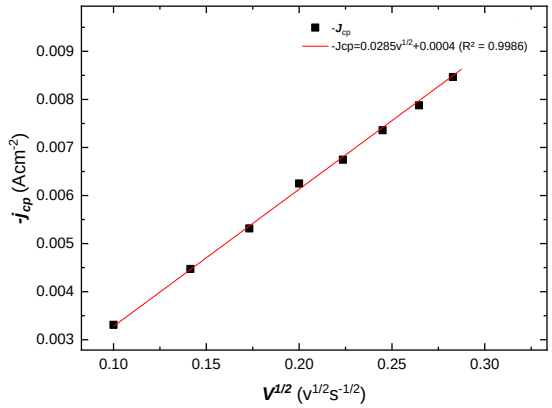


Figure 2: Cathodic peak current density ($-j_{cp}$) as a function of the scan rate ($v^{1/2}$) at 0.1 M of the concentrations of $TiCl_3$

XRD measurement

In the Figure 3 show the results of XRD pattern of TiO_2 synthesized from a 0.1 M $TiCl_3$ solution by electrodeposition on a copper anode shows distinct peaks at 36.7°, 76.3°, and 80.7°, corresponding to the (103), (220), and (008) phase of anatase TiO_2, and possible the peak at 63.3° with the (312) phase of brookite (JCPDS 021-1272, 049-1433 and 016-0617), with no rutile phases detected, indicating phase purity. The XRD spectrum corresponds to the surface described in SEM image, where the SEM serves as evidence that the material has been coated onto the substrate. These results align with previous studies showing that anatase can form directly from $TiCl_3$ solutions via electrodeposition without high-temperature calcination, with copper electrodes aiding Ti^{3+} oxidation and crystalline growth [25]. The exclusive anatase phase formation reflects conditions that suppress rutile transformation, offering a controllable and low-temperature route for producing high-quality TiO_2 films for photocatalysis and energy applications [26, 27].

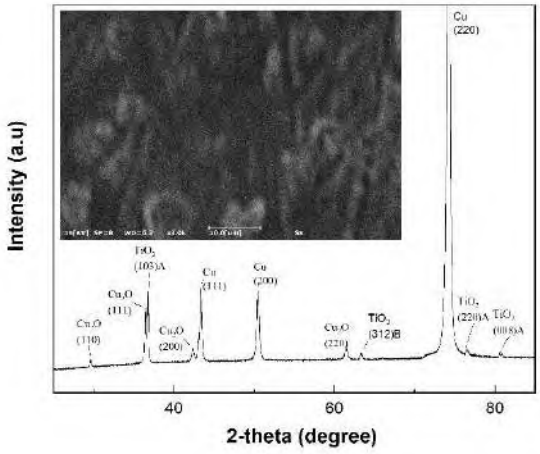


Figure 3: XRD patterns of TiO_2 from $TiCl_3$ (A: anatase; B: Brookite) and SEM image

CONCLUSIONS

Electrochemical formation of TiO_2 from $TiCl_3$ dissolved in ethylene glycol (EG) were examined. The use of EG as a non-aqueous solvent suppressed premature hydrolysis of Ti^{3+}, enabling a wider electrochemical potential window and better control over nucleation and growth. Cyclic voltammetry (CV) indicated the oxidation of Ti^{3+} to Ti^{4+} species, followed by the formation of TiO_2 under applied potentials. XRD analysis confirmed the deposition of crystalline anatase TiO_2, suggesting that the EG medium not only influences the solvation environment but also promotes phase purity. This method highlights the potential of $TiCl_3$-EG systems for controlled TiO_2 synthesis in applications requiring high crystallinity and tunable morphology.

Acknowledgement: The authors would like to thank the supports from Phenikaa University and Ministry of Science and Technology project code 01.M05.2024.

References

1. A. Lavacchi, M. Bellini, E. Berretti, Y. Chen, A. Marchionni, H. A. Miller, F. Vizza, Current Opinion in Electrochemistry, 28, 100720 (2021).
2. M. Rafique, S. Hajra, M. Irshad, M. Usman, M. Imran, M. A. Assiri, W. M. Ashra, ACS Omega, 8, 29, 25640-25648 (2023).
3. X. Tian, X. Cui, T. Lai, J. Ren, Z. Yang, M. Xiao, B. Wang, X. Xiao, Y. Wang, Nano Materials Science, 3, 4, 390-403 (2021).
4. L. Bertel, D.A. Miranda, J.M. García-Martín, Sensors, 21, 18, 6167 (2021).
5.

F. Zuo, Y. Zhu, T. Wu, C. Li, Y. Liu, X. Wu, J. Ma, K. Zhang, H. Ouyang, X. Qiu, J. He, Pharmaceutics, 16, 9, 1214 (2024).

6. M. Niederberger, Accounts of chemical research, 40, 9, 793-800 (2007).
7. Y. Wang, M. Bouchneb, J. G. Alauzun, P. H. Mutin, Molecules, 23, 11, 3006 (2018).
8. M. Cargnello, T. R. Gordon, C. B. Murray, Chemical Reviews, 114, 19, 9319-9345 (2014).
9. C. Frantz, A. Lauria, C. V. Manzano, C. Guerra-Nuñez, M. Niederberger, C. Storrer, J. Michler, L. Philippe, Langmuir, 33, 43, 12404-12418 (2017).
10. H. Jia, Z. Zheng, H. Zhao, L. Zhang, Z. Zou, Materials Research Bulletin, 44, 6, 1312-1316 (2009).
11. Z. Ai, N. Wu, L. Zhang, Catalysis Today, 224, 180-187 (2014).
12. R. Singh, I. Ryu, H. Yadav, J. Park, J. W. Jo, S. Yim, J. J. Lee, Solar Energy, 185, 307-314 (2019).
13. S. Cassaignon, M. Koelsch, J.P. Jolivet, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 68, 5, 695-700 (2007).
14. J. Livage, M. Henry, C. Sanchez, Progress in Solid State Chemistry, 18, 4, 259-341 (1988).
15. K. Byrappa, M.Y., Handbook of Hydrothermal Technology. 2 ed., Norwich, NY (2012).
16. Y. Yu, P. Zhang, L. Guo, Z. Chen, Q. Wu, Y. Ding, W. Zheng, Y. Cao, The Journal of Physical Chemistry C, 118, 24, 12727-12733 (2014).
17. Q.D. Mai, H.A. Nguyen, N.N. Huyen, P.C. Thanh, D.Q. Thuc, N.A. Son, A.T. Pham, A.T. Le, Journal of Electronic Materials, 5884-5900 (2023).
18. Y. Kim, S.K. Mohanty, Nanostructures: Nanotubes, Nanograss, and Nanolace, 27, 7, 2402227 (2025).
19. G. Sánchez-García, E. Da Silva, R.M. Fernández-Domene, A. Cháfer, V. González-Alfaro, B. Solsona, R. Sánchez-Tovar, Ceramics International, 49, 16, 26900-26909 (2023).
20. P.R. Bermudez, V. Alarcón Rodríguez, G. Peña-Rodríguez, Journal of Physics: Conference Series, 2046, 1, 012041 (2021).
21. H. Tao, M. Zhou, K. Wang, S. Cheng, K. Jiang, Scientific Reports, 7, 1, 43895 (2017).
22. Y. Zhao, Q. Xing, J. Janjanam, K. He, F. Long, K.B. Low, T. Shokuhfar, International Journal of Nanomedicine, 9, 5177-5187 (2014).
23. J.C. Bernardes, G.K. Pinheiro, D. Muller, E. Latocheski, J.B. Domingos, C.R. Rambo, Journal of Sol-Gel Science and Technology, 94, 2, 425-434 (2020).
24. D.M.R. De Rooij, Anti-Corrosion Methods and Materials, 50, 5 (2003).
25. S. Wu, L. Xu, H. Xu, F. Li, J. Jin, Q. Yao, Y. Wang, D. Hong, Asian Journal of Chemistry, 25, 10, 5716-5718 (2013).
26. A. Fujishima, K. Honda, Nature, 238, 5358, 37-38 (1972).
27. B. Endrődi, E. Kecsenovity, K. Rajeshwar, C. Janáky, ACS Applied Energy Materials, 1, 2, 851-858 (2018).

NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT VÀ KHẢ NĂNG BẢO VỆ CHỐNG ĂN MÒN CỦA LỚP PHỦ VẢY NHÔM KẼM PHA TẠP CeO_2

Trương Thị Nam[1*], Lê Bá Thắng[1], Nguyễn Anh Sơn[1], Nguyễn Thị Thanh Hương[1], Nguyễn Tuấn Anh[2]

[1]Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, Số 18 Hoàng Quốc Việt, Nghĩa Đô, Hà Nội
[2]Sở Khoa học Công nghệ Hà Nội, 185 Giảng Võ, phường Ô Chợ Dừa, Hà Nội

Email: namtruong1208@gmail.com

Tóm tắt:

Lớp phủ vảy nhôm kẽm là vật liệu chống ăn mòn thân thiện môi trường, thay thế tiềm năng cho các lớp phủ chứa Cr(VI). Nghiên cứu này đánh giá ảnh hưởng của hàm lượng nano Cerium (IV) oxide (CeO_2) đến cấu trúc và tính chất chống ăn mòn của lớp phủ vảy nhôm kẽm. Các lớp phủ được chế tạo bằng phương pháp phun với hàm lượng CeO_2 từ 0 đến 1,2 % khối lượng, sau đó xử lý nhiệt ở 330 °C. Hình thái và thành phần lớp phủ được khảo sát bằng SEM và XRF, trong khi khả năng chống ăn mòn được đánh giá bằng phương pháp phân cực tuyến tính (LP) và phun mù muối (ASTM B117). Kết quả cho thấy mẫu chứa 1,0-1,2 % CeO_2 đạt hiệu suất bảo vệ tốt nhất: mật độ dòng ăn mòn giảm, điện trở chuyển điện tích tăng và khả năng bảo vệ catôt được duy trì sau 72 giờ thử nghiệm. CeO_2 phân tán đều giúp lớp phủ đặc khít hơn, cản trở sự xâm nhập của các chất ăn mòn. Việc bổ sung nano CeO_2 với hàm lượng tối ưu giúp cải thiện rõ rệt khả năng bảo vệ của lớp phủ vảy nhôm kẽm, phù hợp cho các ứng dụng công nghiệp yêu cầu độ bền cao trong môi trường khắc nghiệt.

Từ khóa: Lớp phủ vảy nhôm kẽm, ăn mòn và bảo vệ kim loại, Cerium (IV) oxide (CeO_2).

GIỚI THIỆU

Ăn mòn kim loại là một trong những nguyên nhân chính gây suy giảm độ bền và tuổi thọ của các công trình và thiết bị công nghiệp, dẫn đến tổn thất kinh tế đáng kể. Trong nhiều thập kỷ qua, lớp phủ Dacromet nền Zn-Al-Cr đã được sử dụng rộng rãi nhờ khả năng bảo vệ ăn mòn hiệu quả thông qua cơ chế anot hi sinh kết hợp với lớp phủ bảo vệ, tự sửa chữa [1]. Tuy nhiên, sự hiện diện của Cr(VI) trong hệ này gây ra nguy cơ ô nhiễm môi trường, buộc ngành công nghiệp phải tìm kiếm các giải pháp thay thế thân thiện hơn [2].

Trong bối cảnh đó, lớp phủ vảy nhôm kẽm không chứa Cr(VI) nổi lên như một hệ phủ thay thế tiềm năng nhờ cơ chế bảo vệ hỗn hợp giữa 2 cơ chế: lớp phủ bảo vệ và anot hy sinh từ vảy nhôm kẽm, lớp phủ có khả năng ngăn cách vật liệu nền khỏi môi trường xâm thực [3]. Tuy nhiên, điểm hạn chế của lớp phủ không chứa Cr(VI) là không có khả năng "tự sửa chữa", dẫn đến hiệu suất bảo vệ giảm khi lớp phủ bị suy yếu [4]. Do đó, việc cải tiến tính chất chống ăn mòn của lớp phủ Zn-Al không chứa Cr(VI) đang là chủ đề thu hút nhiều nghiên cứu hiện nay.

Một trong các hướng tiếp cận đầy hứa hẹn là tích hợp các vật liệu nano vào lớp phủ nền kim loại. Các nghiên cứu gần đây cho thấy hạt nano CeO_2 có thể lấp đầy các lỗ xốp vi mô, giảm mật độ dòng ăn mòn, đồng thời hình thành màng oxit bền vững có khả năng ức chế ăn mòn [5], [6]. CeO_2 không chỉ giúp nâng cao mật độ đặc khít và tính thụ động hóa của lớp phủ, mà còn duy trì cấu trúc lớp phủ sau các thử nghiệm ăn mòn gia tốc [7].

Với mục tiêu phát triển hệ phủ không chứa Cr(VI) có khả năng bảo vệ lâu dài, nghiên cứu này khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng nano CeO_2 đến cấu trúc và khả năng chống ăn mòn của lớp phủ vảy nhôm kẽm được chế tạo trên thép cacbon thấp bằng phương pháp phun phủ và xử lý nhiệt (sấy và nung đóng rắn). Kết quả góp phần bổ sung cơ sở dữ liệu cho việc phát triển các vật liệu phủ "xanh", bền vững và hiệu quả trong thực tiễn.

THỰC NGHIỆM

Hóa chất và vật liệu

Các hóa chất sử dụng trong nghiên cứu gồm: hỗn hợp vảy nhôm kẽm (Zn/Al: 80/20 %), kích thước hạt trung bình 20-50 μm), chất kết dính silicat, dung môi hữu cơ isopropanol, và phụ gia phân tán. Tất cả hóa chất đều đạt độ tinh khiết phân tích (PA). Mẫu nền là thép cacbon thấp CT3, được gia công thành tấm có kích thước 100 × 50 × 1,2 mm.

Chuẩn bị mẫu thí nghiệm

Chế tạo chất kết dính: Chất kết dính được tổng hợp từ hệ dung môi - phụ gia hữu cơ kết hợp với các hợp chất silan chức năng và axit vô cơ. Sau khi trộn, dung dịch được khuấy, lọc loại bỏ tạp chất và để ổn định nhằm đảm bảo quá trình thủy phân - ngưng tụ diễn ra đầy đủ, tạo thành hệ liên kết vô cơ - hữu cơ bền vững.

Chế tạo dung dịch phủ vảy kẽm: Dung dịch phủ được cấu thành từ ba thành phần chính: (i) chất kết dính gốc silan; (ii) hỗn hợp vảy Zn-Al phân tán trong dung môi hữu cơ; (iii) bột nano CeO_2. Hàm lượng CeO_2 được điều chỉnh theo các mức 0 %, 0,6 %, 0,8 %, 1,0 % và 1,2 % so với tổng khối lượng của silan và kim loại để khảo sát ảnh hưởng đến cấu trúc và tính chất lớp phủ.

Tạo lớp phủ trên nền thép:

Xử lý bề mặt: Mẫu thép được mài nhẵn, tẩy dầu mỡ và làm sạch để đảm bảo độ hoạt hóa cần thiết cho sự bám dính.

Phủ lớp: Dung dịch phủ được gia công trên nền thép bằng phương pháp phun, với các thông số kỹ thuật được điều chỉnh để đạt độ phân tán và độ phủ đồng đều.

Sấy và nung: Sau khi phủ, mẫu được sấy loại dung môi và gia nhiệt theo hai giai đoạn nhằm cố định hạt kim loại, đồng thời thúc đẩy quá trình tạo mạng lưới silan. Chu trình phủ-sấy-nung được lặp lại để hình thành lớp phủ hoàn chỉnh có độ dày và độ bền mong muốn.

Phương pháp phân tích và thử nghiệm

Đánh ngoại quan, hình thái bề mặt và cấu trúc lớp phủ: Được phân tích bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM, model JEOL JSM-6490), huỳnh quang tia X (XRF) để xác định thành phần nguyên tố.

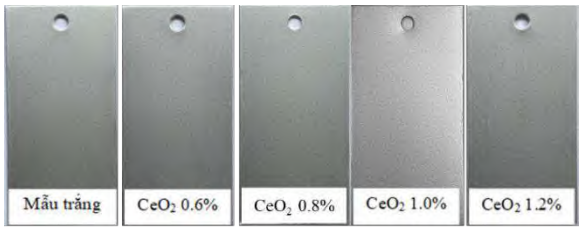
Khả năng chống ăn mòn: Đánh giá bằng phép đo phân cực thế tĩnh (potentiodynamic polarization) trong dung dịch NaCl 3,5 % ở 25 °C. Ngoài ra, thử nghiệm phun muối (ASTM B117) được tiến hành đến 1000 giờ để so sánh thời gian xuất hiện điểm gỉ đỏ.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

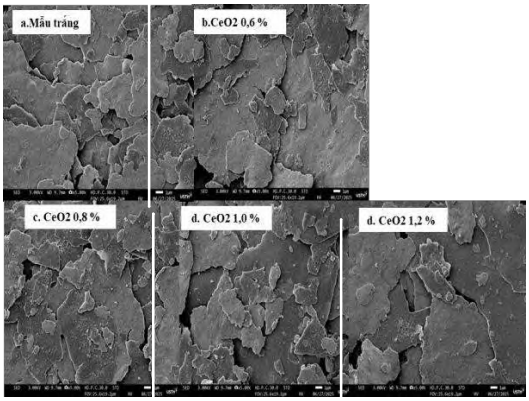
3.1. Đánh ngoại quan, hình thái bề mặt và cấu trúc lớp phủ

a. Đánh ngoại quan

Từ ảnh chụp ở Hình 1, có thể thấy các lớp phủ vảy kẽm sau khi nung đều có ngoại quan tốt. Bằng mắt thường, hầu như không có sự khác biệt đáng kể giữa các mẫu với các tỉ lệ CeO_2 khác nhau. Tất cả các mẫu đều có màu sáng bạc đặc trưng của kẽm. Bề mặt lớp phủ rất mịn, cho thấy độ đồng đều cao và tính thẩm mỹ tốt. Nhìn chung, việc thêm CeO_2 ở các tỉ lệ này không làm thay đổi đáng kể ngoại quan của lớp phủ.



Hình 1: Hình ảnh ngoại quan của các mẫu sau khi nung



Hình 2: Hình thái học lớp phủ với các thành phần CeO_2 thay đổi, độ phóng x5000

Phân tích ảnh SEM ở Hình 2 độ phóng đại 5000 lần cho thấy lớp phủ có cấu trúc vảy kẽm xếp chồng lên nhau tương đối kín khít. Tuy nhiên, vẫn có một số hạn chế như các vảy kẽm bị cong vênh do sự chênh lệch nhiệt độ khi nung và một số lỗ trống nhỏ trên bề mặt do hàm lượng chất kết dính thấp. Bên cạnh đó, trên bề mặt có thể nhận thấy sự xuất hiện của các hạt CeO_2, cho thấy các hạt nano CeO_2 đã được phân tán vào lớp phủ.

3.2. Thành phần hóa học lớp phủ

Bảng 1 cho thấy: Sau khi nung, các mẫu lớp phủ vảy kẽm được phân tích thành phần bằng máy XRF. Kết quả cho thấy thành phần chính bao gồm: Zn, Al, SiO_2 (thành phần từ silan, tionhs theo % Si), và CeO_2 (tính theo % Ce) (đối với các mẫu có bổ sung).

Hàm lượng CeO_2 trong các mẫu phân tích tăng dần khi tỉ lệ CeO_2 ban đầu được tăng lên, phù hợp với tỉ lệ pha chế. Sự hiện diện của CeO_2 trong các mẫu có bổ sung cho thấy quy trình chế tạo lớp phủ vảy kẽm có chứa CeO_2 đã thành công.

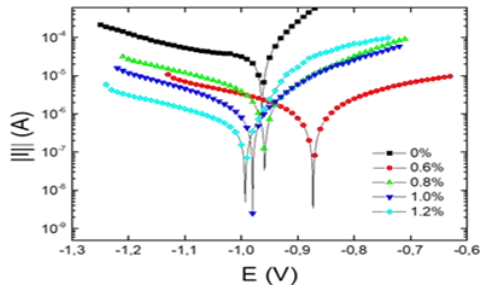
Bảng 1: Thành phần nguyên tố của lớp phủ Zn-Al (phân tích XRF)

Loại mẫu	%Al	% Zn	% CeO_2 (theo %Ce)	% Si
Mẫu trắng	34,114	65,886	0	7,452
CeO_2 0,6%	25,585	73,603	0,766	5,617
CeO_2 0,8%	22,229	71,009	0,786	5,976
CeO_2 1,0%	23,107	69,385	1,141	6,367
CeO_2 1,2%	22,764	69376	1,612	6,249

Đánh giá ảnh hưởng của hàm lượng CeO_2 đến độ bền chống ăn mòn của lớp phủ

a. Đo phân cực

Để đánh giá khả năng chống ăn mòn, các mẫu phủ được ngâm trong dung dịch NaCl 3,5 % và đo bằng phương pháp phân cực Tafel, Hệ ba điện cực được sử dụng với điện cực làm việc là mẫu có diện tích 4,52 cm², Điện thế quét từ e_{corr} = -250 mV đến e_{corr} = +250 mV,



Hình 3: Đường cong phân cực của lớp phủ vảy nhôm kẽm với các tỉ lệ CeO_2

Kết quả từ Hình 3 và Bảng 2 cho thấy mật độ dòng ăn mòn (Icorr) giảm đáng kể khi thêm nano Cerium oxide (CeO_2) vào lớp phủ, chứng tỏ khả năng bảo vệ chống ăn mòn được cải thiện, Mẫu trắng: có i_{corr} cao nhất (29,1908 µA/cm²), Các mẫu có CeO_2: i_{corr} giảm mạnh, cụ thể, mẫu với 1,2 % CeO_2 cho kết quả tốt nhất với i_{corr} thấp nhất (0,6262 µA/cm²), giảm tới 46 lần so với mẫu trắng, sự cải thiện này được giải thích bởi đặc tính của nano CeO_2 là hạt nano trơ cách điện tốt, Khi được thêm vào, các hạt nano CeO_2 lấp đầy các khoảng trống trong cấu trúc vảy kẽm, làm tăng độ kín khít của lớp phủ, Điều này cản trở sự di chuyển của dung dịch ăn mòn, làm tăng điện trở và giảm dòng ăn mòn, Điện thế ăn mòn của tất cả các mẫu đều âm hơn đáng kể so với thép (-0,6V), cho thấy lớp phủ hoạt động hiệu quả theo cơ chế anode hy sinh để bảo vệ lớp nền.

Bảng 2: Thế và dòng ăn mòn của các của lớp phủ vảy nhôm kẽm với các tỉ lệ CeO_2

Loại mẫu	E_{corr} (V/SCE)	i_{corr} (µA/cm²)
Mẫu trắng	-0,96822	29,1908
CeO_2 0,6%	-0,87482	1,4226
CeO_2 0,8%	-0,94950	3,6488
CeO_2 1,0%	-0,98139	1,5097
CeO_2 1,2%	-0,99101	0,6262

Theo tác giả Qin et al. (2023) [7], CeO_2 không chỉ được sử dụng như một phụ gia lấp đầy, mà còn xây dựng một cấu trúc hai lớp (bilayer) với tính chất siêu kỵ nước để tăng cường khả năng bảo vệ. Cơ chế này hoạt động theo nguyên lý hiệu ứng lá sen: Lớp nền tạo độ bám dính, lớp trên cùng được thiết kế với cấu trúc đặc biệt để đẩy lùi nước và dung dịch ăn mòn, tạo ra một rào cản vật lý hiệu quả, ngăn chặn sự tiếp xúc của các ion ăn mòn với lớp phủ và làm giảm tốc độ ăn mòn.

Ngoài sự giảm rõ rệt của icorr, các mẫu 0,6 % và 0,8 % CeO_2 có Ecorr dịch chuyển dương hơn, có thể do hình thành lớp oxit mỏng giúp bề mặt thụ động hơn. Ngược lại, các mẫu 1,0 % và 1,2 % có e_{corr} âm hơn, có thể do hàm lượng Ce cao gây kết tụ hạt hoặc thay đổi tiếp xúc giữa vảy Zn-Al và nền, làm nổi bật cơ chế anot hy sinh. Cơ chế này cần được làm rõ hơn trong các nghiên cứu tiếp theo.

b. Thử nghiệm mù muối

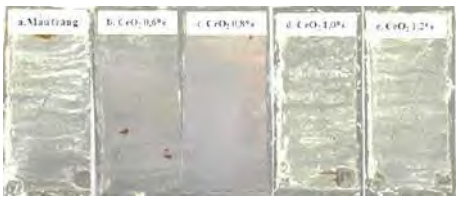
Để đánh giá độ bền ăn mòn bằng gia tốc phun mù muối, các mẫu được chia thành hai nhóm: một nhóm bề mặt và một nhóm có rạch hình chữ X để đánh giá khả năng bảo vệ khi bề mặt bị tổn thương.

Dựa trên kết quả thử nghiệm phun mù muối, ở Hình 4, Hình 5 và Bảng 3 có thể đưa ra các kết luận sau về khả năng chống ăn mòn của lớp phủ: Đối với các mẫu bị rạch: Các mẫu rạch đều đạt tiêu chuẩn (> 72 giờ theo ISO 10683), Các mẫu này chủ yếu được bảo vệ bằng cơ chế anode hy sinh, do lớp phủ đã bị phá hủy tại vết rạch, Thời gian bảo vệ của các mẫu rạch có sự chênh lệch nhỏ, có thể do sự phân bố lượng kẽm (Zn) không đồng đều trên bề mặt lớp

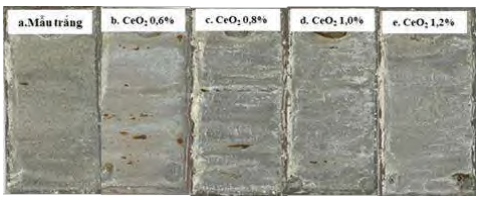
phủ. Gỉ xuất hiện đầu tiên tại các vết rạch, nhưng không lan rộng, khẳng định cơ chế bảo vệ hiệu quả của lớp phủ. Đối với các mẫu bề mặt : Thời gian chống ăn mòn của các mẫu bề mặt tăng dần khi hàm lượng nano CeO_2 tăng. Mẫu chứa 1,2 % nano CeO_2 cho khả năng bảo vệ tốt nhất.

Bảng 3: Thời gian suất hiện gỉ đỏ ở các mẫu

Loại mẫu	Mẫu không rạch, giờ	Mẫu rạch, giờ
Mẫu trắng	669	448
CeO_2 0,6%	600	360
CeO_2 0,8%	630	340
CeO_2 1,0%	912	600
CeO_2 1,2%	936	600



Hình 4: Hình ảnh mẫu rạch sau khi phun mù muối 600 giờ



Hình 5: Hình ảnh mẫu không rạch sau khi phun mù muối 936 giờ

Kết quả này chứng minh lợi ích của việc thêm nano CeO_2 vào lớp phủ. Các hạt nano này tạo ra một rào cản vật lý hiệu quả, làm tăng khả năng chống ăn mòn của lớp phủ. Ngoài việc tăng cường hiệu ứng rào cản, tác giả Zha và cộng sự [8] cũng chỉ ra rằng các hạt nano CeO_2 có thể làm chậm quá trình hòa tan của kẽm, qua đó kéo dài thời gian bảo vệ anode hy sinh của lớp phủ. Điều này giúp giải thích vì sao các mẫu có CeO_2 của bạn lại có khả năng bảo vệ tốt hơn, ngay cả tại các vết rạch.

Nghiên cứu của Zha et al, cũng nhấn mạnh rằng có một hàm lượng CeO_2 tối ưu.Việc sử dụng quá nhiều có thể gây ra hiện tượng kết tụ hạt (agglomeration), làm giảm hiệu quả bảo vệ. Kết quả 1,2 % CeO_2 đã tiến gần đến hoặc đạt được hàm lượng tối ưu này.

KẾT LUẬN

Chế tạo thành công lớp phủ: Lớp phủ vảy kẽm với các hàm lượng nano CeO_2 (0,6 %, 0,8 %, 1,0 %, 1,2 %) đã được chế tạo thành công. Lớp phủ có màu sáng bạc đặc trưng và bề mặt mịn, đạt yêu cầu thẩm mỹ. Cấu trúc và thành phần: Ảnh SEM cho thấy các vảy kẽm xếp chồng lên nhau tương đối kín khít, Phân tích XRF xác nhận sự hiện diện của các thành phần chính (Al, Zn, Si, và Ce) và cho thấy tỷ lệ các chất này phù hợp với tỉ lệ pha chế, ngoại trừ mẫu 0,8 % có sai số lớn. Khả năng chống ăn mòn: Việc thêm nano CeO_2 cải thiện đáng kể khả năng chống ăn mòn của lớp phủ. Hàm lượng 1,2 % CeO_2 cho kết quả bảo vệ tốt nhất trong số các mẫu đã khảo sát.

Lời cảm ơn: Công trình này được thực hiện với sự hỗ của Dự án Khoa học và Công nghệ Trọng điểm của Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Mã số: TĐVLTT.06/24-26.

Tài liệu tham khảo

1. P. Rajendran, A. Muthuraj, N.E. Rajagounder, Transactions of the Indian Ceramic Society, 81, 4, 158-174 (2021).
2. J.F. Gou, G. Wang, Y.L. Ning, L. Guan, Y.K. Zhang, J.W. Liao, Y. Wang, Surface and Coatings Technology, 366, 1-6 (2019).
3. Z. Fu, X. Yu, W. Tian, Y. Tang, L. Hou, Y. Gao, Applied Sciences, 14, 17, 7476 (2024).
4. S. Li, J. Xu, X. Liu, Y. Yan, Prot. Met. Phys. Chem. Surf., 52, 3, 488-494 (2016).
5. Y. Zhao, L. Bao, Q. Le, Journal of Physics: Conference Series, 2390, 1, 012110 (2022).
6. Z. Gao, H. Ren, H. Geng, Y. Yu, Z. Gao, C. Zhang, J. Mater. Eng. Perform., 31, 11, 9534-9543 (2022).
7. X. Liu, T.C. Zhang, H. He, L. Ouyang, S. Yuan, J. Alloys Compd., 834, 155210 (2020).
8. D.B. Zha, S. Chen, J. Sun, C. Ma, C. Liu, Applied Surface Science, 434, 322-328 (2018).

ELECTRODEPOSITION BEHAVIOR OF Cu FROM Cu(I) IN DEEP EUTECTIC SOLVENTS: AN ELECTROCHEMICAL STUDY

Nguyen Thi Thuy Trinh[1], Thi-Hinh Dinh[1], Tam Le Duc[1], Do Van Kiem[1], Tu Le Manh[1,*]

[1]Applied Electrochemical Lab, Faculty of Materials Science and Engineering, Phenikaa School of Engineering, Phenikaa University, Duong Noi, Hanoi, Vietnam

*Email: tu.lemanh@phenikaa-uni.edu.vn

Abstract:

In this study, the electrodeposition of copper (Cu) from Cu(I) dissolved in a deep eutectic solvent (DES) based on choline chloride was studied using electrochemical means. The electrochemical behavior of Cu(I) electrolyte solution was investigated by cyclic voltammetry (CV). The typical reduction and oxidation peaks observed from the CV results demonstrated the capability of electrochemically depositing Cu on the glassy carbon electrode from the DES. The chronoamperometric (CA) results identified that the model suitable to describe the initial stage of Cu electrochemical deposition could be described by two contributions: an adsorption process (jads) and 3D nucleation and diffusion-controlled growth (j3D). From this model, key kinetic parameters such asthe nucleation frequency of Cu,A, the number density of Cu nuclei,N0, and the diffusion coefficient of Cu(I) ions (D) - could be determined. The formation of Cu nuclei and their structural characteristics were confirmed by advancec techniques such as field emission scanning electron microscope (FE-SEM) and energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX).

Keywords: Copper; *3D* nucleation and growth; deep eutectic solvents; electrodeposition.

INTRODUCTION

Electrolytic copper plays an important role in microelectronics, circuit board manufacturing, and wear protection technology due to its good electrical conductivity, thermal conductivity, and corrosion resistance [1]-[3]. Conventional aqueous electrolytes containing Cu(II) salts have been widely used; however, they have disadvantages such as narrow electrochemical windows, hydrogen release, and environmental issues related to waste disposal [4]. In recent years, deep eutectic solvent (DES) has emerged as a new type of environmentally friendly electrolyte, which is characterized by low vapor pressure, non-flammability, a wide electrochemical window, and good stability [5]-[8]. Although copper electroplating from Cu(II) in DES has been widely studied, in-depth research on Cu(I) in DES has not been well studied [1]-[3], [9]-[11]. Especially the formation and growth mechanism of Cu seeds on GCE electrodes. Furthermore, understanding the electrochemical behavior of Cu(I) in DES is very important for applications that require precise layer growth and defect reduction, such as in microelectronics and advanced coatings.

In this study, we systematically investigated the electrodeposition behavior of copper from a Cu(I)-containing DES electrolyte by combining cyclic voltammetry (CV), chronoamperometry (CA), and surface characterization techniques. This study aims to elucidate the reduction mechanism, particle formation and growth, and the influence of electrolyte composition on the deposition quality. This study not only expands the fundamental understanding of copper electrodeposition in non-aqueous media but also contributes to the development of more efficient and environmentally friendly electroplating processes.

EXPERIMENTAL

Chemicals

Choline chloride ($C_5H_{14}ClNO$, ≥ 98.0 wt%), Ethylene glycol ($C_2H_6O_2$, ≥ 98.0 wt%), Copper(I) chloride (CuCl, ≥ 99.0 wt%), were purchased from Sigma Aldrich. The other chemicals, including ethanol (C_2H_5OH, ≥ 95.0 wt%), and deionized water, were used as the electrode cleaning agent.

Preparation of analytical solution

DES was prepared by mixing a mixture of ChCl/EG at a molar ratio of 1:2, which was stirred at ~ 70 °C until a colorless and uniform liquid [3], [9], [10], [11]. For the electrodeposition, 50 mmol/L CuCl was dissolved in DES and stirred at 70 °C for 9 h.

Electrochemical measurement

CV, CA techniques were used to study the electrochemical formation of Cu from Cu(I)

dissolved in the ethaline on a glassy carbon electrode (GCE). The electrochemical system included: a glassy carbon electrode with a surface area of 0.0707 cm^2 acting as the working electrode (WE); a graphite electrode and silver wire as the counter electrode (CE) and quasi-reference electrode (QRE), respectively. The scanning range of CV was from - 1.00 V to 1.00 V (vs QRE), and the experiments were carried out at room temperature. The working electrode was polished, and all three electrodes were cleaned with alcohol and deionized water before the experiments. Electrochemical measurements were performed on a VersaSTAT 3, Potentiostat/Galvanostat system, coupled to VersaStudio software installed in a PC for experimental control and data collection. The morphology observation and the elementary analysis of the GCE surfaces were carried out using field emission scanning electron microscopy (FE-SEM HITACHI S4800) and the EDX technique, respectively.

RESULTS AND DISCUSSION

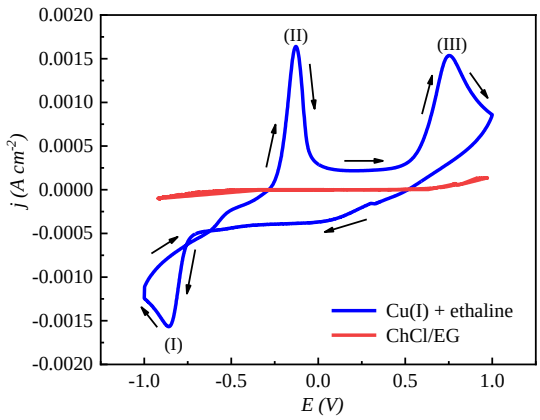


Figure 1: CV results of ChCl/EG DES and CuCl + ChCl/EG

The electrochemical behavior of Cu(I) was recorded by the CV technique on a GCE electrode both in the absence and presence of 50 mM Cu(I), as shown in Figure 1. It can be seen that in the absence of Cu(I), the ChCl/EG signal (red curve) has a very small current, almost zero over the entire scan range, and no characteristic oxidation or reduction peaks appear. The absence of anodic or cathodic peaks indicates that no significant Faradaic processes occur in the studied potential range. This result confirms the high electrochemical stability of the DES medium. It demonstrates that the electrochemical reactions observed in Cu(I)-containing systems arise only from the oxidation-reduction processes of copper and not from the decomposition of the base electrolyte. The blue curve is the CV result of Cu(I) in ChCl/EG DES, with a significant increase in current intensity, with notable reduction and oxidation peaks. The scanning direction was performed starting from the negative potential direction (forward). The CV scanning process is described in the direction of the arrow as shown in Fig. 1. The results show that a reduction peak appears at E = -0.86 V (I) and two oxidation peaks at -0.12 V, peak (II), 0.75 V, peak (III), respectively.

From -0.70 V to -1.00 V, a reduction peak (I) appears in Fig. 1, which can be related to the transition state from Cu(I) to Cu(s) occurring through reaction (1):

$$\text{Peak I: } Cu^{+}_{(l)} + e^{-} \rightarrow Cu^{0}_{(s)} \quad (1)$$

Correspondingly, during the reverse sweep, the potential range of − 0.35 V to 0.07 V (II) and 0.50 V to 1.00 V (III) is related to the oxidation of Cu(s) metal formed on the GCE electrode surface (see reaction (1)), occurring through reaction (2) and (3):

$$\text{Peak II: } Cu^{0}_{(s)} \rightarrow Cu^{+}_{(l)} + e^{-} \quad (2)$$

$$\text{Peak III: } Cu^{+}_{(l)} \rightarrow Cu^{2+}_{(l)} + e^{-} \quad (3)$$

Based on the CV results as presented above, it can be determined that the potential range for Cu(I) to form Cu(s) is from - 0.70 V onwards. Therefore, in this section, the chronoamperometry (CA) method is used to study the formation and growth mechanism of Cu onto the GCE surface. CA measurements were conducted at the above potential range, performed at RT for 5s. Figure 2 shows CA recorded onto the GEC at the applied potential of - 0.80 V, - 0.81 V, and - 0.82 V; the CA curves show the maximum current density and then gradually decrease with asymptotic decay (forming typical peaks for the 3D diffusion-controlled formation and growth process). To determine the governing nucleation types, the CA data above were normalized using the maximum current density (t_m, j_m) and compared to theoretical plots using the Scharifker-Hills model [12], [13] (instantaneous, progressive nucleation for equations (4) and (5), respectively).

$$\left(\frac{j}{j_m}\right)^2 = 1.9542\left(\frac{t}{t_m}\right)^{-1}.\left(1 - exp\left[-1.2564\left(\frac{t}{t_m}\right)\right]\right)^2 \quad (4)$$

$$\left(\frac{j}{j_m}\right)^2 = 1.2254\left(\frac{t}{t_m}\right)^{-1}.\left(1 - exp\left[-2.3367\left(\frac{t}{t_m}\right)\right]\right)^2 \quad (5)$$

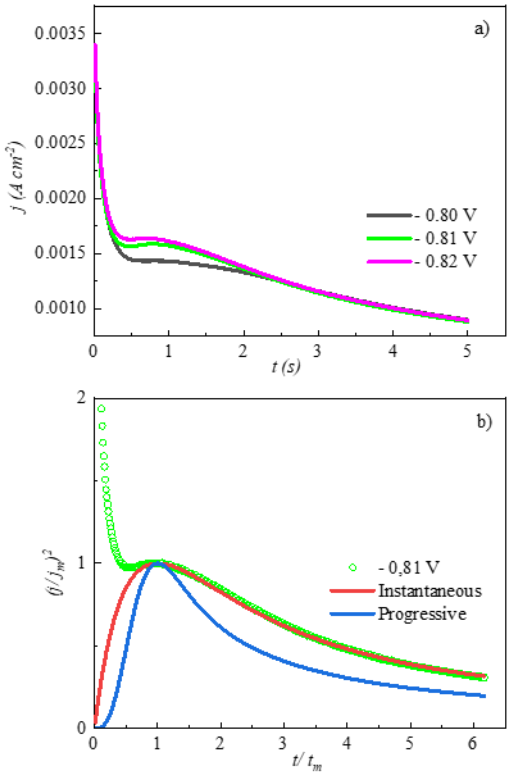


Figure 2: a) CA results of Cu(I) + ChCl/EG at different applied potentials. b, c, d) normalized experimental and theoretical plots using Equations (4) and (5)

Fig 2b reveals that non-dimensional plot lies on the instantaneous nucleation curve, indicating that the Cu formation on the GCE electrode could follow the instantaneous mechanism.

The SEM image in Fig. 3a shows that Cu was successfully electrodeposited onto GCE. It can be seen that the Cu layer has a thin, dense film structure. Visible cracks observed in Figure 3a could be due to characteristics of long deposition time. EDX spectrum in Fig. 3b shows the presence of Cu, Cl, and O as the main elemental components of the deposit, with the composition of 48.0 wt% Cu, accounts for 28.4 wt% Cl, and 23.5 wt%O. The relatively high content of copper confirms the success of electrodepositing onto GCE in the DES, while the presence of Cl and O is due to the residual solvent and oxidation of the deposit during the sample transfer for characterization.

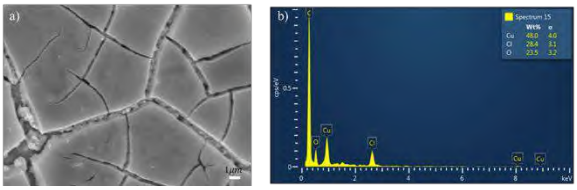


Figure 3: Cu electrochemically deposited on the GCE by the CA method. a) SEM image of Cu layer on GCE electrode and b) corresponding EDS spectrum

CONCLUSIONS

This study demonstrates that deep eutectic solvents provide a stable and versatile environment for the electrodeposition of copper from copper(I) chloride. Through the combined use of cyclic voltammetry (CV) and chronoamperometry (CA), the electrochemical behavior of Cu from Cu(I) in ChCl/EG was systematically characterized. The formation and growth of Cu from DES on the GCE surface was characterized by two contributions: the adsorption process (j_{ads}) and the 3D nucleation, diffusion-controlled growth (j_{3D}) process. Surface analysis confirmed that the formed Cu layer had a thin film structure and a relatively smooth surface. These results highlight the potential of DES-based systems as environmentally friendly electrolytes for controlled copper electrolysis, while also emphasizing the need for process optimization to achieve high-purity, defect-free coatings for technological applications.

Acknowledgments: The authors would like to thank Phenikaa University for the support.

References

1. F.C. Walsh, C.T.J. Low, Surface and Coatings Technology, 304, 246-262 (2016).
2. V.S. Cvetković, N.M. Petrović, N.D. Nikolić, J.N. Jovićević, Metals (Basel), 15, 7, 716 (2025).
3. V.S. Cvetković, V.D. Jović, N.D. Nikolić, T.S. Barudžija, S. Dimitrijević, J.N. Jovićević, Journal of Electroanalytical Chemistry, 958, 118161(2024).
4. A.J. Bard, L.R. Faulkner, H.S. White, Electrochemical methods: fundamentals and applications, John Wiley & Sons, Inc. (2022).
5. A. Prabhune, R. Dey, Journal of Molecular Liquids, 379, 121676 (2023).
6. Y. Nahar, S.C. Thickett, Polymers, 13, 3, 447 (2021).
7. L. Bo, X. Zhang, Z. Luo, T. Saboori, M. Dehghan, M. Ghasemizadeh, H. Karimi-Maleh, A.

Alagumalai, O. Mahian, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 147, 7589-7601 (2022).

8. K. Chandran, C. F. Kait, C. D. Wilfred, H. F. M. Zaid, Journal of molecular liquids, 338, 117021 (2021).
9. K.O.N.G. Hui, Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 35, 7, 2386-2398 (2025).
10. A.P. Abbott, K. El Ttaib, G. Frisch, K.J. McKenzie, K.S. Ryder, Physical Chemistry Chemical Physics, 11, 21, 4269-4277 (2009)
11. R. Bernasconi, M. Zebarjadi, L. Magagnin, Journal of Electroanalytical Chemistry, 758, 163-169 (2015).
12. B.R. Scharifker, J. Mostany, Journal of Electroanalytical Chemistry, 177, 1-2, 13-23 (1984).
13. T.D.V. Phuong, L.M. Quynh, N.N. Viet, L.V. Thong, N.T. Son, V.-H. Pham, P.D. Tam, V.H. Nguyen, T.L. Manh, Journal of Electroanalytical Chemistry, 880, 114823 (2021).

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO HẠT NANOCOMPOSITE TiO_2/Cu_2O ỨNG DỤNG TRONG LỚP PHỦ POLYSILOXAN

Nguyễn Thuý Chinh[1], Nguyễn Xuân Thái[1], Nguyễn Minh Tân[2], Đỗ Văn Công[1], Nguyễn Anh Hiệp[1], Thái Hoàng[1,*]

[1]Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, Số 18 Hoàng Quốc Việt, Nghĩa Đô, Hà Nội
[2]Khoa Hoá học, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội, Số 136 Xuân Thuỷ, Cầu Giấy, Hà Nội

*Email: hoangth@ims.vast.vn

Tóm tắt:

Báo cáo này trình bày kết quả nghiên cứu chế tạo hạt nanocomposite TiO_2/Cu_2O sử dụng các chất hoạt động bề mặt không ion (polysorbate 80 và polyethylene glycol 600) và ascorbic acid làm tác nhân khử. Các hạt nanocomposite TiO_2/Cu_2O thu được có màu vàng cam đặc trưng của nano Cu_2O. Phổ hồng ngoại của hạt nanocomposite TiO_2/Cu_2O cho thấy các nhóm chức đặc trưng của TiO_2 và Cu_2O ở các số sóng khoảng 1300 và 500 cm^{-1}. Giản đồ nhiễu xạ tia X của hạt nanocomposite đã chỉ ra cấu trúc tinh thể rutile của TiO_2 và tinh thể khối (cubic) của Cu_2O. Các hạt nanocomposite có kích thước khoảng 100-300 nm. Khi phân tán trong nước, các hạt nanocomposite TiO_2/Cu_2O thể hiện độ bền thuỷ động lực học tốt với kích thước hạt trung bình dao động trong khoảng từ 94,5-163,4 nm. Hạt nanocomposite TiO_2/Cu_2O có khả năng kháng khuẩn tốt hơn đáng kể so với nano TiO_2. Điều này cho thấy khả năng kháng khuẩn của Cu_2O được duy trì khi đưa lên hạt TiO_2. Giá trị đường kính vòng vô khuẩn đối với các chủng *E. coli*, *E. coli* kháng kháng sinh, *S. aureus* đạt 6-10 mm. Các hạt nanocomposite TiO_2/Cu_2O phân tán đồng đều trong nền nhựa siloxane và cải thiện đáng kể độ bám dính, độ bền va đập, độ bền cào xước của nhựa siloxane.

Từ khóa: Chất hoạt động bề mặt, nanocomposite TiO_2/Cu_2O, kháng khuẩn, nhựa siloxane.

GIỚI THIỆU

Nano titan dioxide (TiO_2) có những đặc tính ưu việt như diện tích bề mặt riêng lớn, không độc hại, tính ổn định hóa học cao, hằng số điện môi cao, hệ số chiết xuất cao, khả năng tạo màu, khả năng hấp thụ tia UV tốt, hiệu quả oxy hóa cao và có hoạt tính quang xúc tác nên được sử dụng trong nhiều lĩnh vực khác nhau như làm phụ gia tạo màu, hấp thụ tia UV, phụ gia kháng khuẩn, oxy hóa quang xúc tác, phụ gia gia cường cho polymer, gốm,... [1]. Sự tái tổ hợp nhanh giữa electron và lỗ trống làm giảm hiệu ứng quang điện của nano TiO_2, hạn chế khả năng ứng dụng của TiO_2 [2]. Để tăng khả năng ứng dụng của nano TiO_2, các nhà nghiên cứu đã xử lý pha tạp các ion kim loại và ion phi kim loại vào TiO_2 bằng các phương pháp khác nhau [3-7]. Các cation kim loại được pha tạp vào TiO_2 có thể hoạt động như các bẫy điện tử hiệu quả dựa trên cơ chế truyền điện tích, ức chế sự tái tổ hợp giữa điện tử và lỗ trống, giảm năng lượng vùng cấm và cải thiện hiệu suất lượng tử của TiO_2. Trong số các kim loại, oxide kim loại được pha tạp vào TiO_2, nano đồng (I) oxide (Cu_2O) với năng lượng vùng cấm nhỏ, khoảng 2,17 eV, thấp hơn so với nano TiO_2, không chỉ hấp thụ ánh sáng trong vùng UV gần mà còn mở rộng sang vùng ánh sáng khả kiến (400~500 nm), do đó, nano Cu_2O có thể hoạt động như một chất xúc tác quang trong vùng ánh sáng khả kiến [3, 8, 9]. Nano Cu_2O còn có khả năng diệt khuẩn tốt [10], chi phí sản xuất thấp, được sử dụng rộng rãi như các tác nhân kháng khuẩn và chống hà trong các ứng dụng hàng hải. Mặc dù đã có các nghiên cứu về tổng hợp vật liệu CuO/TiO_2 tổng hợp xanh sử dụng dịch chiết vỏ cây *Parkia timoriana* [11] hay TiO_2/Cu_2O sử dụng chất hoạt động bề mặt polyvinylpyrrolidone [12], tuy nhiên việc sử dụng đồng thời hai chất hoạt động bề mặt gồm polysorbate 80 và polyethylene glycol 600 và tác nhân khử L-ascorbic acid trong tổng hợp vật liệu TiO_2/Cu_2O chưa được tập trung nghiên cứu. Trong quá trình tổng hợp vật liệu nanocomposite TiO_2/Cu_2O, chất hoạt động bề mặt đóng vai trò rất quan trọng, chủ yếu là để kiểm soát hình thái, kích thước và sự phân tán của các hạt nano, giúp tạo các hạt nano có cấu trúc ổn định, đồng đều và có thể kiểm soát được. Do đó, báo cáo này trình bày kết quả nghiên cứu chế tạo hạt nanocomposite TiO_2/Cu_2O sử dụng các chất hoạt động bề mặt không ion (polysorbate 80 và polyethylene glycol 600) và acid ascorbic làm tác nhân khử. Các hạt nanocomposite TiO_2/Cu_2O sau đó được đưa vào nền nhựa siloxane để đánh giá hiệu quả gia cường tính chất cơ học của chúng.

THỰC NGHIỆM

Nguyên vật liệu, hóa chất

Copper(II) sulfate pentahydrate (độ tinh khiết ≥ 98 %), nano TiO_2 (rutile, có kích thước ≤ 100 nm), L-ascorbic acid (LAA, độ tinh khiết 99 %), polysorbate 80 (Tween 80) và polyethylene glycol 600 (PEG) là các sản phẩm thương mại của hãng Sigma – Aldrich. Ethanol 99,5 %, acetone 99 %, butyl acetate 99 % là sản phẩm thương mại của hãng Xilong. Nhựa siloxane (DOWSIL™ RSN-0805, hàm lượng silicon: 48 %, độ nhớt ở 25 ^oC: 125 cP, tỉ lệ phenyl/metyl = 1,1) được cung cấp bởi hãng DOW.

Chế tạo hạt nanocomposite TiO_2/Cu_2O

Hạt nanocomposite TiO_2/Cu_2O được chế tạo như sau: đầu tiên, phân tán 1g nano TiO_2 trong 50 mL ethanol/nước cất (tỷ lệ thể tích 70/30), sau đó thêm dung dịch muối đồng copper(II) sulfate pentahydrate vào (theo tỷ lệ 10 %kl so với khối lượng TiO_2). Hỗn hợp sau đó được khuấy trên máy khuấy từ trong 30 phút. Tiếp theo, dung dịch NaOH được nhỏ từ từ vào hỗn hợp trên. Tiếp tục khuấy hỗn hợp trong 60 phút trước khi nhỏ từ từ dung dịch LAA (tỷ lệ mol của LAA và Cu^{2+} là 2/1) vào, sau đó thêm từ từ Tween 80 và PEG vào hỗn hợp. Tiến hành khuấy từ hỗn hợp trong 120 phút ở nhiệt độ 60 ^oC. Sau khi hỗn hợp chuyển hoàn toàn thành màu vàng cam, tiến hành ly tâm và rửa để thu phần rắn. Sấy phần rắn trong tủ sấy chân không ở 80^0C để thu hạt nanocomposite $TiO_2/10Cu_2O$ ở dạng bột, màu vàng đậm.

Chế tạo lớp phủ nanocomposite siloxane/TiO_2/Cu_2O

Hạt nanocomposite TiO_2/Cu_2O được cân với tỷ lệ 2 % so với khối lượng nhựa, sau đó phân tán trong dung môi butylacetate với tỷ lệ 1/10 (g/mL) trước khi thêm nhựa siloxane vào hỗn hợp. Lớp phủ được tạo trên tấm thép và tấm kính với chiều dày màng ướt 150 µm bằng thước gạt chiều dày Erichsen Film Applicator (tương ứng với chiều dày màng khô khoảng 30-35 µm).

Các phương pháp đặc trưng

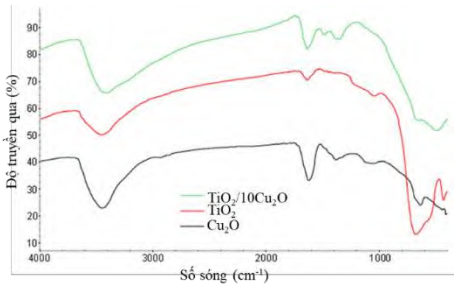
Các mẫu hạt được đặc trưng bằng các phương pháp phân tích gồm phổ hồng ngoại biến đổi chuỗi Fourier (FT-IR) (Nicolet iS10, Thermo Scientific, Mỹ), hiển vi điện tử truyền qua (TEM) (JEM1010, Joel, Nhật Bản), tán xạ ánh sáng động (DLS) (SZ-100Z2, Horiba, Nhật Bản), giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) (Siemens D5000, Đức). Khả năng kháng khuẩn của mẫu hạt được xác định theo phương pháp khuếch tán trên thạch đĩa. Các chủng vi khuẩn kiểm định được sử dụng để nghiên cứu là: *Escherichia coli, Escherichia coli* ATCC 8739 (E66), *Staphylococcus aureus* ATCC 6538 (SA 67).

Độ cứng của lớp phủ (trên nền kính) được xác định bằng máy ERICHSEN (pendulum damping tester), model 299/300 của (Đức) theo tiêu chuẩn TCVN 2098:2007. Độ bám dính của lớp phủ trên nền thép được kiểm tra bằng thiết bị đo độ bám dính lớp phủ tự động Elcometer F510-20T, tuân theo tiêu chuẩn ISO 4624. Độ bền va đập của lớp phủ trên nền thép được kiểm tra theo tiêu chuẩn TCVN 2100-1:2013 (ISO 6272-1) bằng thiết bị Impact Tester (mẫu Erichsen ISO 304). Các thí nghiệm xác định tính chất cơ học của lớp phủ nền nhựa siloxane gia cường bằng nanocomposite TiO_2/Cu_2O được tiến hành tại Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Phổ hồng ngoại

Hình 1 trình bày phổ FTIR của các mẫu nano Cu_2O, TiO_2 và hạt nanocomposite $TiO_2/10Cu_2O$.



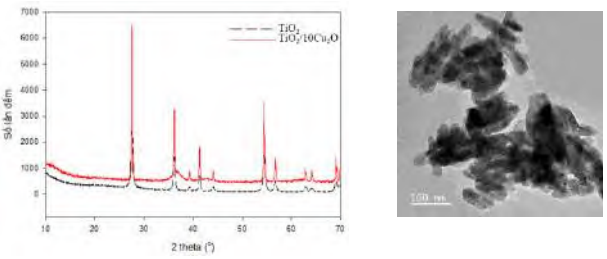
Hình 1: Phổ FT-IR của các mẫu nano Cu_2O, TiO_2 và hạt nanocomposite TiO_2/Cu_2O

Quan sát Hình 1, có thể thấy các vân phổ đặc trưng cho các nhóm chức của nano Cu_2O, TiO_2 và $TiO_2/10Cu_2O$ đã xuất hiện trên phổ FTIR. Cụ thể, với mẫu Cu_2O, vân phổ ở số sóng 3400 cm^{-1} đặc trưng cho dao động hóa trị của nhóm OH. Dao động biến dạng của nhóm OH trong Cu_2O xuất hiện ở số sóng 1600 cm^{-1}. Dao động ở số sóng 1376 cm^{-1} đặc trưng cho dao động hoá trị của liên kết C-O của Tween 80 và PEG liên kết với Cu-O, dao động ở vùng 400-600 cm^{-1} đặc trưng cho dao động biến

dạng của Cu-O. Quan sát phổ FTIR của mẫu TiO_2, có thể thấy các vân phổ đặc trưng cho dao động hóa trị của nhóm OH xuất hiện ở 3400 cm^{-1}, dao động biến dạng của nhóm OH ở 1600 cm^{-1} và các vân phổ trong khoảng 400-800 cm^{-1} đặc trưng dao động biến dạng của nhóm Ti-O. Khi đưa Cu_2O lên TiO_2, phổ FTIR của mẫu $TiO_2/10Cu_2O$ tương tự như TiO_2, tuy nhiên, xuất hiện píc mới ở vị trí khoảng 1300 cm^{-1}, đặc trưng cho dao động hóa trị C-O của Tween 80 và PEG liên kết với Cu-O trong Cu_2O. Píc ở vị trí 1400 cm^{-1}, đặc trưng cho dao động của nhóm C-H trong chất hoạt động bề mặt được giữ lại trong mẫu.

Giản đồ nhiễu xạ tia X

Hình 2A trình bày giản đồ XRD của các hạt nano TiO_2 và $TiO_2/10Cu_2O$ với các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng cho cấu trúc tinh thể dạng rutile của TiO_2 ở 27,4°, 36,1°, 41,2°, 54,3° [8, 9]. Giản đồ XRD của mẫu hạt nanocomposite $TiO_2/10Cu_2O$ cũng cho thấy các đỉnh nhiễu xạ của rutile TiO_2, chứng tỏ cấu trúc tinh thể của TiO_2 vẫn được giữ nguyên sau khi pha tạp Cu_2O. So sánh 2 giản đồ này có thể thấy đỉnh nhiễu xạ ở khoảng 36° trên giản đồ XRD của hạt nanocomposite $TiO_2/10Cu_2O$ có độ rộng píc lớn hơn, chân píc mở rộng hơn so với đỉnh tương ứng trên giản đồ XRD của nano TiO_2. Điều này là do sự pha tạp của Cu_2O vào trong vật liệu nanocomposite. Đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của Cu_2O cũng ở khoảng 36° [10], do đó, có sự cộng hưởng đỉnh nhiễu xạ ở vị trí này. Ngoài ra, cường độ các đỉnh nhiễu xạ của hạt nanocomposite $TiO_2/10Cu_2O$ đều cao hơn đáng kể so với nano TiO_2, chứng tỏ sau khi đưa nano Cu_2O lên bề mặt hạt TiO_2, các đỉnh nhiễu xạ của TiO_2 và Cu_2O đã được cộng hưởng với nhau. Giản đồ XRD của hạt nanocomposite $TiO_2/10Cu_2O$ chỉ xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ của rutile TiO_2 và cubic Cu_2O, cho thấy vật liệu có cấu trúc tinh thể như mong muốn, không xuất hiện các pha CuO hay Cu trong cấu trúc vật liệu.



(A) (B)

Hình 2: Giản đồ XRD của nano TiO_2 và hạt nanocomposite $TiO_2/10Cu_2O$ (A) và ảnh TEM của hạt nanocomposite $TiO_2/10Cu_2O$ (B)

Hình thái cấu trúc

Hình 2B là ảnh TEM của hạt nanocomposite $TiO_2/10Cu_2O$. Có thể thấy các hạt nano TiO_2 có dạng hình que/thanh với màu sắc nhạt hơn, kích thước khoảng 100 nm. Các hạt nano Cu_2O có khả năng dẫn điện tốt hơn, thể hiện với màu sắc đậm hơn, phân tán trên bề mặt các thanh TiO_2. Kết hợp với kết quả phân tích XRD ở trên, có thể thấy hạt nanocomposite $TiO_2/10Cu_2O$ đã được chế tạo thành công.

Độ bền thủy động lực học

Bảng 1 trình bày giản đồ phân bố kích thước hạt và thế Zeta của hạt nano TiO_2 và $TiO_2/10Cu_2O$. Có thể thấy, khi phân tán trong nước, kích thước các hạt nano TiO_2 phân bố trong khoảng 90-180 nm với kích thước hạt trung bình là 116,5 nm và độ đa phân tán (PI) là 0,141. Kích thước các hạt nanocomposite $TiO_2/10Cu_2O$ dao động trong khoảng 60-180 nm với kích thước hạt trung bình là 94,5 nm và PI là 0,180. Rõ ràng là, sau khi pha tạp Cu_2O vào TiO_2, kích thước hạt trung bình của nanocomposite thu được có xu hướng giảm. Điều này có thể do tăng số lượng nhóm OH trên bề mặt hạt khi đưa Cu_2O lên bề mặt mẫu, ngoài ra, sự hấp thụ của các chất hoạt động bề mặt (Tween 80, PEG) lên bề mặt mẫu trong quá trình ổn định hạt cũng làm tăng tính ưa nước của hạt, dẫn đến các hạt nanocomposite $TiO_2/10Cu_2O$ phân tán trong nước tốt hơn.

Bảng 1: Kích thước hạt trung bình (ZAV), độ đa phân tán (PI) và thế Zeta của các hạt nano TiO_2 và $TiO_2/10Cu_2O$

Mẫu	ZAV (nm)	PI	Thế Zeta (mV)
TiO_2	116,5	0,141	2,3
$TiO_2/10Cu_2O$	94,5	0,180	-9,8

Kết quả trên Bảng 1 cũng cho thấy, khi đưa Cu_2O lên bề mặt nano TiO_2, điện thế bề mặt (thế Zeta) của nano TiO_2 chuyển từ dương sang âm, chứng tỏ hạt nanocomposite $TiO_2/10Cu_2O$ đã được tổng hợp thành công.

Khả năng kháng khuẩn

Kết quả đánh giá khả năng kháng khuẩn của mẫu hạt nano TiO_2 và nanocomposite $TiO_2/10Cu_2O$ trong Bảng 2 cho thấy hạt nanocomposite $TiO_2/10Cu_2O$ có khả năng kháng các chủng vi khuẩn thử nghiệm với

đường kính vòng vô khuẩn từ 6-10 mm trong khi nano TiO_2 không thể hiện vòng vô khuẩn.

Bảng 2: Khả năng kháng khuẩn của các mẫu nanocomposite $TiO_2/10Cu_2O$

Mẫu	Đường kính vòng vô khuẩn (mm)		
	EC	E66	SA
$TiO_2/10Cu_2O$	10	6	10
Đối chứng (+)	0	0	24
TiO_2	0	0	0

Tính chất cơ học của lớp phủ nanocomposite siloxane/TiO_2/Cu_2O

Bảng 3 trình bày tính chất cơ học của lớp phủ nanocomposite siloxane/TiO_2/Cu_2O. Có thể thấy, các hạt nano đã cải thiện đáng kể độ bền va đập, độ bền cào xước, độ bám dính và độ cứng của lớp phủ trên cơ sở nhựa siloxane. Nano Cu_2O có vai trò đặc biệt quan trọng trong việc tăng cường độ bền va đập, độ bám dính và độ cứng của lớp phủ. Các mẫu hạt nanocomposite $TiO_2/10Cu_2O$ cải thiện đáng kể các tính chất cơ học của nhựa nền so với hạt nano TiO_2. Điều này có thể do sự phân tán tốt của các hạt nanocomposite $TiO_2/10Cu_2O$ trong nền nhựa nhờ sự có mặt của các chất hoạt động bề mặt được giữ lại trong mẫu trong quá trình tổng hợp. Như vậy, hạt nanocomposite $TiO_2/10Cu_2O$ có tiềm năng ứng dụng làm phụ gia gia cường cho lớp phủ hữu cơ.

Bảng 3: Tính chất cơ học của lớp phủ nanocomposite siloxane/TiO_2/Cu_2O

Mẫu lớp phủ siloxane chứa	Độ bền va đập (kg.cm)	Độ bền cào xước (g)	Độ bám dính (Mpa)	Độ cứng tương đối
-	40,00	50,00	1,00	0,25
Cu_2O	60,00	183,33	1,78	0,57
TiO_2	40,00	283,33	1,40	0,49
$TiO_2/10Cu_2O$	70,00	333,33	1,80	0,53

KẾT LUẬN

Hạt nanocomposite $TiO_2/10Cu_2O$ đã được tổng hợp thành công khi sử dụng LAA làm chất khử và các chất hoạt động bề mặt Tween 80 và PEG. Các hạt nanocomposite có kích thước đồng đều, khả năng phân tán trong nước tốt và có khả năng kháng khuẩn tốt. Giá trị đường kính vòng vô khuẩn của hạt nanocomposite $TiO_2/10Cu_2O$ đối với các chủng vi khuẩn *E. coli*, *S. aureus*, *E. coli* kháng kháng sinh khoảng 6-10 mm ở nồng độ thử nghiệm 0,1g/mL. Hạt nanocomposite $TiO_2/10Cu_2O$ có khả năng gia cường đáng kể tính chất cơ học của nhựa nền siloxane. Các kết quả thu được cho thấy tiềm năng ứng dụng của hạt nanocomposite $TiO_2/10Cu_2O$ trong lĩnh vực xúc tác, phụ gia lớp phủ kháng khuẩn,…

Lời cảm ơn: Công trình được tài trợ kinh phí bởi Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam (Hợp phần 2 mã số TĐVLTT.02/24-26).

Tài liệu tham khảo

1. R.M. Ahmed, I. Hasan, Mater. Today: Proceedings, 81, 2, 1073-1078 (2023).
2. T. Li, Y. Ju, T. Du, C. Jiang, T. Zhang, W. Chen, Environ. Sci.: Nano, 11, 2447-2456 (2024).
3. G. Li, J. Huang, J. Chen, Z. Deng, Q. Huang, Z. Liu, W. Guo, R. Cao, ACS Omega, 4, 2, 3392–3397 (2019).
4. M. Sultana, A. Mondal, S. Islam, A. Khatun, H. Rahaman, A.K. Chakraborty, S. Rahman, M. Rahman, A.S.M. Nur, Current Research in Green and Sustainable Chemistry, 7, 100383 (2023).
5. E. Santos, A.C. Catto, A.F. Peterline, W. Avansi Jr, Applied Surface Science, 579, 152146 (2022).
6. G.E. Orizu, P.E. Ugwuoke, P.U. Asogwa, S.U. Offiah, IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, 1178, 012008 (2023).
7. J.V. Hernández, S. Coste, A.G. Murillo, F.C. Romo, A. Kassiba, J. Alloys Compounds, 710, 355-363 (2017).
8. L. Yan, F. Yang, C.Y. Tao, X. Luo, L. Zhang, Ceramics International, 46, 7, 9455-9463 (2020).
9. M.H. Sarvari, F. Jafari, A. Dehghani, Applied Nanoscience, 12, 2195-2205 (2022).
10. B. Uma, K.S. Anantharaju, B.S. Surendra, K. Gurushantha, S.S. More, S. Meena, B. Hemavathi, H.C. A. Murthy, ACS Omega, 8, 11, 9947-9961 (2023).
11. R. Papitha, V. Hadkar, N.K. Sishu, S. Arunagiri, S.M. Roopan, C.I. Selvaraj, Ceramics International, 50, 39109-39121 (2024).
12. M.E. Aguirre, R. Zhou, A.J. Eugene, M.I. Guzman and M.A. Grela, Applied Catalysis B: Environment and Energy, 217, 485-493 (2017).

NGHIÊN CỨU KHẢ NĂNG BẢO VỆ CHỐNG ĂN MÒN - MÀI MÒN CỦA LỚP PHỦ HỒ QUANG Al-Mg

Nguyễn Văn Tuấn[1], Phạm Thị Hà[1,*], Phạm Thị Lý[1], Lý Quốc Cường[1], Đào Bích Thủy[1], Nguyễn Tuấn Anh[1], Lê Thu Quý[2]

[1]Phòng Xử lý bề mặt và phun phủ nhiệt, Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam
Số 18 Hoàng Quốc Việt, Nghĩa Đô, Hà Nội
[2]Phòng thí nghiệm trọng điểm Công nghệ hàn và Xử lý bề mặt, Viện Nghiên cứu cơ khí,
Số 4 Phạm Văn Đồng, Phú Diễn, Hà Nội

*Email: hapham205@gmail.com

Tóm tắt:

Lớp phun phủ nhiệt hợp kim Al-5Mg được sử dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực kỹ thuật nhờ trọng lượng nhẹ, tính chất cơ lý tốt và độ bền chống ăn mòn cao. Các thông số công nghệ phun phủ có ảnh hưởng quan trọng đến cấu trúc tế vi, độ xốp cũng như khả năng bảo vệ chống ăn mòn và mài mòn của lớp phủ. Do đó, việc nghiên cứu ảnh hưởng của các thông số phun phủ đến đặc tính của lớp phủ Al-5Mg là cần thiết nhằm tối ưu hóa hiệu quả bảo vệ và nâng cao tuổi thọ làm việc của lớp phủ Al-5Mg trong môi trường biển, khí quyển biển. Trong nghiên cứu này, các mẫu lớp phủ hợp kim Al-5Mg đã được chế tạo bằng phương pháp phun phủ hồ quang điện trên nền thép CT3 với các thông số phun phủ khác nhau, cụ thể: cường độ dòng điện (150 A, 200 A và 300 A), áp suất khí phun (4,0 atm; 4,5 atm và 5,5 atm) và khoảng cách phun (100 mm, 160 mm và 200 mm). Kết quả nghiên cứu cho thấy, lớp phủ hợp kim Al-5Mg được chế tạo ở cường độ dòng điện 300 A, áp suất khí phun 5,5 atm và khoảng cách phun 160 mm đạt được độ xốp thấp nhất, đồng thời có khả năng bảo vệ chống ăn mòn và chống mài mòn tốt nhất. Trong thử nghiệm mài mòn trượt, lớp phủ này có độ sâu vết mài mòn nhỏ hơn so với các mẫu còn lại. Sau 240 giờ ngâm trong dung dịch NaCl 3,5 %, lớp phủ Al-5Mg chế tạo ở chế độ này cũng cho thấy mật độ dòng ăn mòn thấp nhất.

Từ khóa: Ăn mòn, mài mòn, lớp phủ hợp kim Al-Mg, phun phủ hồ quang điện.

GIỚI THIỆU

Hầu hết các hư hỏng của kết cấu thép đều liên quan đến ăn mòn, đặc biệt là các kết cấu thép làm việc trong môi trường biển. Một trong những phương pháp hiệu quả, được ứng dụng khá nhiều hiện nay để bảo vệ thép làm việc trong môi trường ăn mòn khắc nghiệt là sử dụng các lớp phun phủ nhiệt. Lớp phủ hồ quang Al-Mg có nhiều ứng dụng trong các ngành công nghiệp, đặc biệt là ngành hàng hải và các ngành công nghiệp ven biển do chúng có trọng lượng nhẹ, tính chất cơ lý tốt và độ bền chống ăn mòn cao. Lớp phủ này có độ cứng cao hơn, độ bền lâu hơn so với lớp phủ Al nguyên chất. Các tính chất ăn mòn của lớp phủ hợp kim Al-Mg đã được nghiên cứu trước đây [1-7]. Tuy nhiên, các nghiên cứu này chỉ thực hiện đối với lớp phủ Al-Mg chế tạo ở một chế độ phun phủ.

Trong nghiên cứu này, lớp phủ hợp kim Al-5Mg được lắng đọng trên nền thép CT3 bằng phương pháp phun phủ hồ quang điện ở các thông số phun phủ khác nhau, cụ thể là cường độ dòng điện (150 A, 200 A và 300 A), áp suất khí phun (4 atm; 4,5 atm và 5,5 atm) và khoảng cách phun (100 nm, 160 nm và 200 mm). Cấu trúc tế vi, độ xốp, khả năng bảo vệ chống ăn mòn và mài mòn của lớp phủ đã được nghiên cứu.

THỰC NGHIỆM

Dây hợp kim Al-5Mg (Trung Quốc) với đường kính 2 mm được sử dụng làm dây vật liệu phun. Lớp phủ Al-Mg trên nền thép CT3 được chế tạo bằng thiết bị phun phủ hồ quang điện OSU Hessler 300 A (Đức) với điện áp hồ quang 32 V và góc phun 90^o. Các thông số cường độ dòng điện, áp lực khí phun, khoảng cách phun và ký hiệu mẫu được thể hiện trong Bảng 1.

Bảng 1: Thông số phun phủ hồ quang điện chế tạo lớp phủ Al-5Mg

Ký hiệu mẫu	Cường độ dòng điện (A)	Áp lực khí phun (atm)	Khoảng cách phun (mm)
AM1	150	4	100
AM2	200	4,5	200
AM3	300	5,5	160

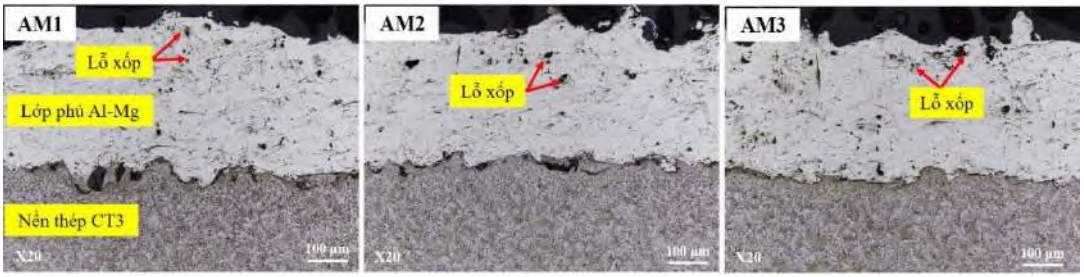
Cấu trúc tế vi và độ xốp của lớp phủ được nghiên cứu trên thiết bị kính hiển vi kim tương GX53 Olympus (Nhật Bản). Độ bền mài mòn của các lớp phủ được xác định bằng thiết bị UMT-3MT-CETR (Mỹ) theo tiêu chuẩn ASTM G133. Các phép đo điện hóa được thực hiện trong dung dịch NaCl 3,5 % trên thiết bị đo điện hóa đa kênh VPS-300 (Pháp) với hệ đo 3 điện cực: điện cực đối là tấm platin, điện cực so sánh là calomen bão hòa (SCE), điện cực làm việc là mẫu lớp phủ có diện tích bề mặt 1 cm^2. Đường cong phân cực được đo trong khoảng điện thế ±500 mV quanh điện thế mạch hở với tốc độ quét thế là 1 mV/s. Phổ tổng trở được quét trong khoảng tần số 10^{-2}-10^5 Hz với 7 điểm/decade và biên độ dao động điện thế là 5 mV.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Cấu trúc tế vi và độ xốp của lớp phủ

Hình ảnh cấu trúc mặt cắt ngang của các lớp phủ Al-Mg (Hình 1) cho thấy các lớp phủ này có cấu trúc đặc trưng của lớp phun phủ nhiệt, bao gồm các lớp, khuyết tật và các lỗ xốp. Kết quả này tương tự với kết quả nghiên cứu của Park và Kim [8]. Chiều dày trung bình của lớp phủ là khoảng 350 µm. Trong quá trình hình thành lớp phủ, các giọt kim loại nóng chảy hoặc bán nóng chảy va đập vào nhau, bị biến dạng và đông đặc trên các lớp đã lắng đọng trước đó cũng như trên bề mặt nền, tạo thành cấu trúc nhiều lớp. Các lỗ xốp có thể hình thành do liên kết kém giữa các lớp hoặc do sự co ngót trong quá trình đông đặc [9]. Lỗ xốp là một yếu tố quan trọng trong các lớp phun phủ nhiệt. Đối với hầu hết các lớp phủ nhiệt, lỗ xốp cần được giảm thiểu để nâng cao khả năng chống mài mòn và ăn mòn của lớp phủ [9,10].

Kết quả đo độ xốp của lớp phủ Al-Mg bằng phần mềm phân tích hình ảnh, cho thấy độ xốp trung bình của các lớp phủ Al-Mg ở 3 chế độ công nghệ tăng dần theo thứ tự: AM3 (7,38%) < AM2 (9,87%) < AM1 (11,82%). Lớp phủ được chế tạo theo chế độ cường độ dòng điện 300A, áp lực khí phun 5,5 atm và khoảng cách phun 160 mm có độ xốp thấp hơn so với các lớp phủ còn lại. Điều này được giải thích là do ở cường độ dòng điện cao, vật liệu Al-Mg được nóng chảy hoàn toàn. Lớp phủ được phun có cấu trúc đặc hơn, dẫn đến độ xốp của lớp phủ thấp hơn. Mặt khác, áp lực khí phun ảnh hưởng đến tốc độ di chuyển của các giọt vật liệu Al-Mg đã nóng chảy. Ở áp lực khí phun cao, các giọt Al-Mg nóng chảy được đẩy nhanh tới bề mặt nền thép. Chúng không bị nguội trong quá trình di chuyển và có ít thời gian tiếp xúc với oxy trong không khí. Các giọt nóng chảy này va chạm với nhau và nhanh chóng kết hợp với nhau, do đó tỷ lệ lỗ xốp trong lớp phủ cũng nhỏ hơn so với lớp phủ được chế tạo ở áp lực khí phun thấp.

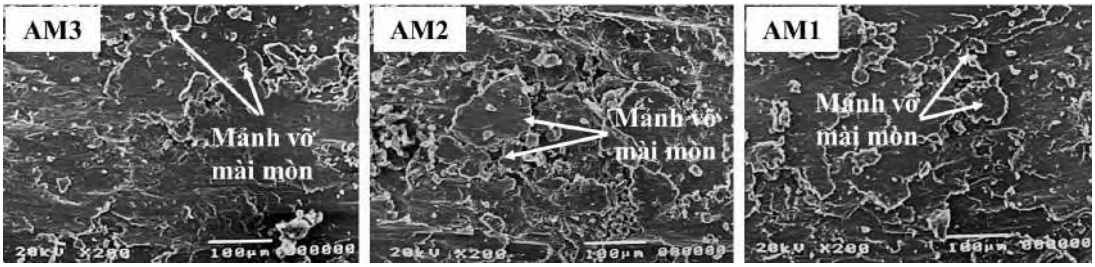


Hình 1: Cấu trúc mặt cắt ngang của các mẫu lớp phủ Al-Mg

Độ bền mài mòn của lớp phủ

Kết quả thử nghiệm mài mòn trượt cho thấy, mẫu AM3 có độ sâu mài mòn trung bình 49,1 µm thấp hơn khoảng 1,3 lần so với lớp phủ AM2 (65,9 µm) và thấp hơn khoảng 1,6 lần so với lớp phủ AM1 (80,2 µm).

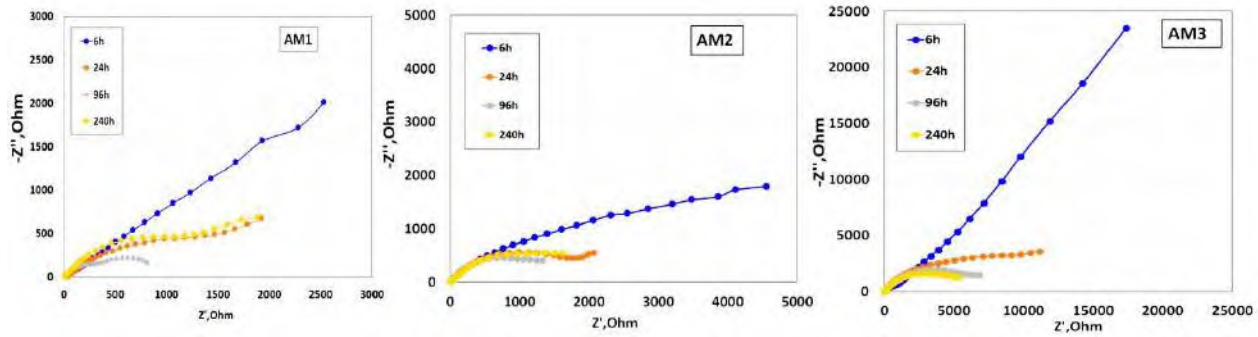
Hình thái học bề mặt của các lớp phủ sau thử nghiệm mài mòn được thể hiện trong Hình 2. Mẫu AM3 cho thấy bề mặt mài mòn mịn hơn so với các mẫu AM1 và AM2. Lớp phủ AM3 sau mài mòn có các mảnh vụn nhỏ. Trong khi đó, trên bề mặt các mẫu AM1 và AM2 quan sát thấy các mảnh vỡ lớn hơn. Điều này được giải thích là do các mẫu AM1 và AM2 có độ xốp cao hơn so với lớp phủ AM3. Các lớp ở trong các lớp phủ này không liên kết chặt chẽ với nhau. Trong quá trình thử nghiệm mài mòn, các khối lớp phủ lớn dễ dàng bị tách ra khỏi bề mặt. Do đó, các lớp phủ này có độ sâu mài mòn lớn hơn lớp phủ AM3. Từ các kết quả thử mài mòn, có thể thấy lớp phủ AM3 có khả năng chống mài mòn cao hơn so với lớp phủ AM1 và AM2.



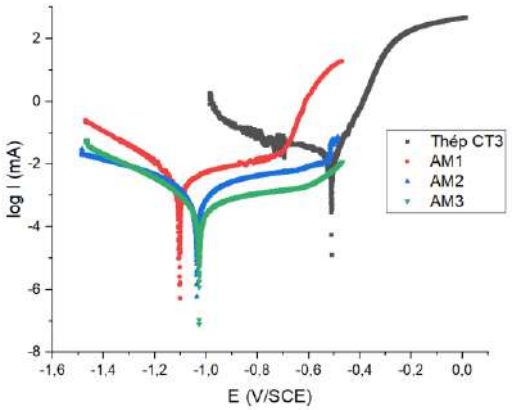
Hình 2: Hình thái bề mặt lớp phủ Al-Mg sau thử nghiệm mài mòn

Khả năng bảo vệ chống ăn mòn của lớp phủ Al-Mg trong dung dịch NaCl 3,5 %

Giản đồ Nyquist của các mẫu AM1, AM2 và AM3 sau 6 giờ, 24 giờ, 96 giờ và 240 giờ ngâm trong dung dịch NaCl 3,5 % trên hình 3 cho thấy, tổng trở đo được của mẫu AM3 lớn hơn khá nhiều so với mẫu AM1 và AM2 trong tất cả các thời điểm khảo sát. Điều đó cho thấy tốc độ ăn mòn lớp phủ Al-Mg của mẫu AM3 được hạn chế đáng kể so với mẫu AM1 và AM2 trong dung dịch NaCl 3,5 %. Lớp phủ AM3 có độ xốp thấp, hạn chế đáng kể tốc độ ăn mòn. Sau thời gian dài ngâm mẫu, tổng trở cả 3 mẫu đều giảm nhưng vẫn còn khá lớn đặc biệt là mẫu AM3 nên có thể khẳng định lớp phủ vẫn có khả năng che chắn và bảo vệ tốt cho nền thép.



Hình 3: Giản đồ Nyquist của các mẫu lớp phủ Al-Mg theo thời gian



Hình 4: Đường cong phân cực của các mẫu lớp phủ và nền thép CT3 sau 2 giờ ngâm trong dung dịch NaCl 3,5 %

Kết quả đo đường cong phân cực của các mẫu lớp phủ sau 2 giờ ngâm trong dung dịch NaCl 3,5 % được thể hiện trên Hình 4. Các thông số ăn mòn được tính toán từ đường cong phân cực theo tiêu chuẩn ASTM G102 được trình bày trong Bảng 2. Kết quả cho thấy, điện thế ăn mòn của các mẫu lớp phủ đều âm hơn khá nhiều so với nền thép CT3. Điều này chỉ ra rằng, trong môi trường ăn mòn, các lớp phủ Al-Mg đóng vai trò là anot hy sinh, bảo vệ tốt cho nền thép. Hơn nữa, mật độ dòng ăn mòn của mẫu lớp phủ AM3 thấp hơn so với mật độ dòng ăn mòn của nền thép và các lớp phủ còn lại. Điều đó

cho thấy, mẫu AM3 thể hiện khả năng bảo vệ chống ăn mòn cho nền thép trong dung dịch NaCl 3,5 % là tốt nhất.

Bảng 2: Các thông số ăn mòn tính toán từ đường cong phân cực

Tên mẫu	E_{corr} (V/SCE)	I_{corr} (μA/cm^2)
AM1	-1,113	3,402
AM2	-1,042	1,061
AM3	-1,021	0,377
Thép CT3	-0,510	31,60

KẾT LUẬN

Các mẫu lớp phủ hợp kim Al-5Mg đã được chế tạo bằng phương pháp phun phủ hồ quang điện trên nền thép CT3 với các thông số phun phủ khác nhau. Các kết quả nghiên cứu thu được cho thấy, lớp phủ hợp kim Al-5Mg được chế tạo ở cường độ dòng điện 300 A, áp suất khí phun 5,5 atm và khoảng cách phun 160 mm có độ xốp thấp nhất, đồng thời có khả năng bảo vệ chống ăn mòn và chống mài mòn tốt nhất. Trong thử nghiệm mài mòn trượt, lớp phủ này có độ sâu mài mòn thấp hơn khoảng 1,3-1,6 lần so với các lớp phủ còn lại. Trong tất cả các thời điểm khảo sát, tổng trở của mẫu lớp phủ này trong dung dịch NaCl 3,5 % đều lớn hơn khá nhiều so với các mẫu còn lại, đồng thời kết quả đo đường cong phân cực sau 2 giờ ngâm trong dung dịch NaCl 3,5 % cho thấy, lớp phủ này có điện thế ăn mòn âm hơn, và mật độ dòng ăn mòn thấp hơn.

Lời cảm ơn: Các kết quả nghiên cứu trong bài báo này được hỗ trợ kinh phí từ Hợp phần 5 - Đề án KHCN trọng điểm cấp Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, mã số TĐVLTT.05/21-23.

Tài liệu tham khảo

1. Y. Takani, R. Shindo, K. Togoe, M. Shimatani, Y. Harada, Journal of the Japan Thermal Spray Society, 51, 3, 82-87 (2014) .
2. S. Morakul, Y. Otsuka, Y. Miyashita, Y. Mutoh, Engineering Failure Analysis, 88, 13-24 (2018).
3. I. Park, S. Kim, Journal of Korean Institute of Communications and Information Sciences, 40, 5, 974-980 (2015).
4. I. Park, S. Kim, Acta Metallurgica Sinica (English Letters), 727-734 (2016).
5. I. Park, S. Kim, Science of Advanced Materials, 8, 9, 1827-1831 (2016).
6. S. Kainuma, J.X. Du, M.Y. Yang, K. Muto, H. Miyata, Materials Science Forum, 972, 235-240 (2019).
7. B.S. DeForce, T.J. Eden, J.K. Potter. Journal of Thermal Spray Technology, 20, 1352–1358 (2011).
8. I.C. Park, S.J. Kim, Acta Physica Polonica A, 129, 4, 572–577 (2016).
9. G.J. Odhiambo, W.G. Li, Y.T. Zhao, C.L. Li, Coatings, 9, 7, 460 (2019).
10. I. Gedzevicius, A.V. Valiulis, Journal of Materials Processing Technology, 175, 1–3, 206–211 (2006).

THE IMPACT OF THE PARTICLE SIZE OF LAYERED DOUBLE HYDROXIDES NANOCONTAINERS ON THE MECHANICAL AND CORROSION RESISTANCE OF EPOXY COATINGS

Vo Tuan Kiet[1], Nguyen Thi Kim Thoa[2], Pham Quynh Nhu[3], Nguyen Thanh Tan[3], Phan Thanh Thao[3], To Thi Xuan Hang[4], Nguyen Chi Cuong[5], Phan Minh Vuong[3,*]

[1]Faculty of Chemical Engineering and Food Technology, Nong Lam University - Ho Chi Minh City, Ho Chi Minh City, Vietnam
[2]Faculty of Chemistry, Ho Chi Minh City University of Science, 227 Nguyen Van Cu, Ho Chi Minh City, Vietnam
[3]Institute of Advanced Technology, Vietnam Academy of Science and Technology, Ho Chi Minh City, Vietnam
[4]Institute of Material Science, Vietnam Academy of Science and Technology, 18 Hoang Quoc Viet, Ha Noi, Vietnam
[5]Southern Branch of the Joint Vietnam-Russia, Tropical Science and Technology Research Center, Ho Chi Minh City, Vietnam

*Email: pmvuong@iat.vast.vn

Abstract:

In this study, we investigated the corrosion protection performance of epoxy coatings incorporating layered double hydroxide (LDH) nanocontainers intercalated with 2-benzothiazolythio-succinic acid (BTSA) in two morphologies: bulk particles (LDH-BTSA-b) and nanosheets (LDH-BTSA-ns). The nanosheet form (uniform size ranging of 100-200 nm) markedly enhanced coating hardness, adhesion, and hydrophobicity (contact angle 80.2°) of epoxy membrane, thereby providing superior corrosion resistance confirmed by electrochemical measurements and ASTM B117 salt spray tests. Notably, after 42 days of immersion in 3.5% NaCl solution, the impedance modulus ($|Z|_{100mHz}$) of Ep/LDH-BTSA-ns remained at $3.3x10^7$ Ω·cm², nine times higher than neat epoxy and four times higher than Ep/LDH-BTSA-b. Following 360 hours of fog salt testing, the Ep/LDH-BTSA-ns sample exhibited the smallest corrosion pit size, measuring 244.9-3.1 μm, and achieved the highest corrosion protection rating of 9, as evaluated by ASTM D1654-08. In contrast, the Ep/LDH-BTSA-b and Ep-0 samples exhibited larger corrosion pit sizes of 533.2-8.2 μm and 910.6-8.9 μm, respectively, corresponding to corrosion protection ratings of 8 and 6. These results highlight the superior performance of LDH nanosheets in enhancing the corrosion resistance of epoxy coatings, underscoring their potential as an effective protective filler for metal substrates.

Keywords*:* Layered double hydroxides, nanocontainer, nanosheet, epoxy coating, corrosion protection.

INTRODUCTION

Nowadays, the co-precipitation method is one of the general methods to prepare LDHs loading organic inhibitors [1-2]. N.T.Duong et al. reported that ZnAl-LDHs can be modified by various carboxylic acids such as benzoic (BZ), sebacic (SB), and 2-benzothiazolythio-succinic acid (BTSA) through a co-precipitation process [3]. The results revealed that the inhibition effect was at high levels of about 80~90 % and the released fraction of inhibitors correlated with the concentration of the corrosive agent. Recently, Rodriguez et al. demonstrated that loading benzotriazole (BTA) onto MgAl-LDH at a weight percentage of around 20-2 % resulted in a significant improvement in the anti-corrosive effect of Zn-Mg coated steel [4]. However, the morphology and size distribution of the nanocontainers is not well controlled and there is still a paucity of methods to prevent the formation of unwanted products during the co-precipitation of metal cations with the presence of organic inhibitors. In our previous study, an anion exchange method was developed to construct the of LDH nanocontainer-loaded organic inhibitor anion (BTSA) [5]. The LDH-BTSA with uniform in particle size revealed the high inhibition efficiency on the XC45 steel electrode of 90.3 %. Nevertheless, although numerous studies have been published on using nanocontainers for anti-corrosion applications, there is still rare research on the impact of the particle size of LDH on the corrosion protection effect of epoxy coating on carbon steel. Herein, we focus on the anti-corrosion performance of epoxy coatings incorporating LDH nanocontainers in two distinct morphologies: bulk particles (LDH-BTSA-b) and nanosheets (LDH-BTSA-ns), synthesized via co-precipitation and anion exchange methods, respectively. Electrochemical measurements and mechanical property evaluations revealed the superior

performance of LDH nanosheets in enhancing the corrosion resistance of epoxy coatings, highlighting their potential as highly effective protective fillers for metal substrates.

EXPERIMENTAL

Preparation of of epoxy coating

LDH nanocontainers in two distinct morphologies of bulk (LDH-BTSA-b) and nanosheets (LDH-BTSA-ns) were received from our previous research and synthesized by the co-precipitation and anion exchange method, respectively [5, 6].

LDH nanocontainers were incorporated into the epoxy resin (DER 671-X75) at 3 wt%. Then, the curing agent (XUS 19036.00) was introduced at ratio of 1:16 w/w under magnetic stirring of 300 rpm. The resulting formulation was applied onto XC45 steel panels (100×150×2 mm) by dip-coating to form the protection layer. After curing for 14 days, the film thickness was measured at about 25-2 μm, and denoted according to the filler type, e.g., Ep/LDH-BTSA-ns.

The characterization method

The morphology of the LDH was examined using a scanning electron microscope (SEM). XRD diffraction (Bruker D8) was used to validate the presence of LDH in the polymer matrix. The corrosion protection of the LDH nanocontainers and epoxy coatings was evaluated using Tafel measurements and electrochemical impedance spectroscopy (EIS), respectively, by a VSP300 potentiostat. The thickness, wetting angle, adhesion, and the width of corrosion pits of the paint coatings of the films were determined on the MINITest 600, OCA15EC, PosiTest equipment, and Dino-lite digital microscope, respectively.

RESULTS AND DISCUSSION

Morphology of LDH nanocontainer

LDH-BTSA-b exhibited uneven particle growth and the agglomeration into large patches with a diameter ranging 200-1000 nm (Figure 1a). In contrast, LDH-BTSA-ns displayed uniform shape and better size control ranging 100-200 nm (Figure 1b), highlighting the effectiveness of the anion exchange method for synthesizing LDH systems with organic corrosion inhibitors.

Characterization of epoxy coatings

Epoxy film samples were prepared by the incorporating 3 wt% of LDH-BTSA fillers, and compared with the unmodified epoxy film (Ep-0). XRD analysis revealed that Ep/LDH-BTSA-ns exhibited distinct diffraction peaks at 2θ values of 60.7° and 61.3°, corresponding to the (110) diffraction planes of the LDH structure (Figure 2), this confirmed the presence of LDH in the polymer matrix. In contrast, the absence of the (003) diffraction peak in the 10-12° 2θ region indicated that LDH nanosheets were effectively exfoliated during the dispersion in the epoxy matrix [7].

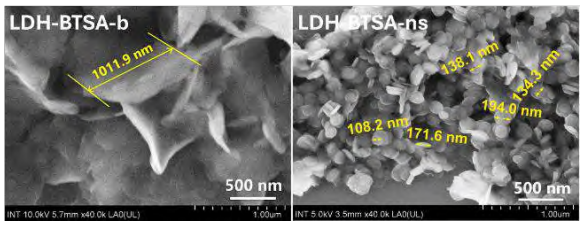


Figure 1: FE-SEM image of LDH-BTSA synthesized from (a) co-precipitation process and (b) anion exchange method

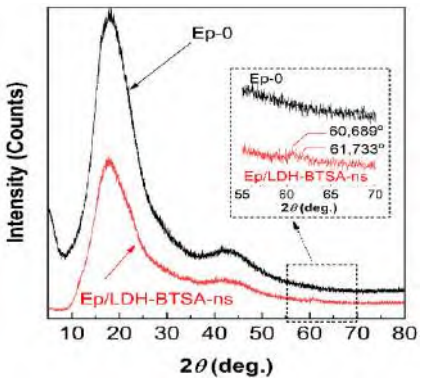


Figure 2: XRD diffraction of the neat epoxy and epoxy incorporated with LDH nanosheet

The neat epoxy film displayed a low water contact angle of 45.7°, whereas the Ep/LDH-BTSA-ns film exhibited a significantly higher value of approximately 80°, and the Ep/LDH-BTSA-c film showed an angle of 71.9°. This observation indicated that the thin, sheet-like nanosheets are more effective in enhancing the barrier properties of the coating, limiting water penetration more efficiently than bulk LDH. The nanosheet morphology of the filler increased the microscopic roughness of the film surface, promoting the

formation of air cushions between the coating and water droplets, thereby inhibiting droplet spreading [8]. Moreover, the enhanced hydrophobicity can be attributed to the reduction of defect sites within the polymer matrix upon incorporation of the LDH-based material.

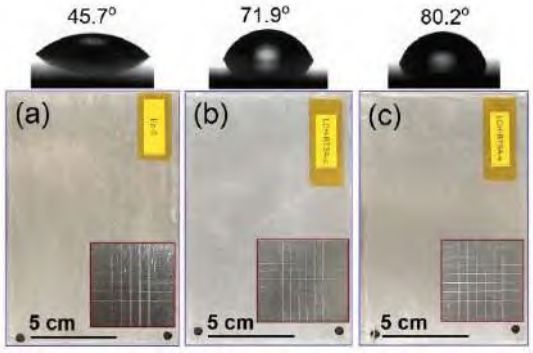


Figure 3: Visual images and water contact angle of (a) neat epoxy, (b) Ep/LDH-BTSA-b, and (c) Ep/LDH-BTSA-ns (peeling test image was inset)

The peel-off testing was performed using the cross-cut method (TCVN 2097:2015). The results demonstrated that all coatings exhibited good adhesion, with smooth cut edges and no peeling (Figure 3), classifying them as group 0 (the best category). The adhesion strength of the coatings increased with the incorporation of LDH-BTSA, likely due to the strong interaction between the BTSA component and the steel substrate [9]. All films showed a hardness of 0.69 or higher (Table 1), meeting the required hardness for primers (TCVN 8789:2011). The presence of LDH fillers enhanced the hardness of the coatings, indicating that at a 3 wt% loading, LDH not only facilitates the crosslinking process but also acts as a reinforcement for the polymer matrix. Ep/LDH-BTSA-ns exhibited a higher hardness (0.82) compared to Ep/LDH-BTSA-b (0.75), suggesting that the nanosheet-like LDH structure is more uniformly distributed in the polymer matrix, thereby improving the mechanical properties of the film.

Corrosion protection performance of the epoxy films

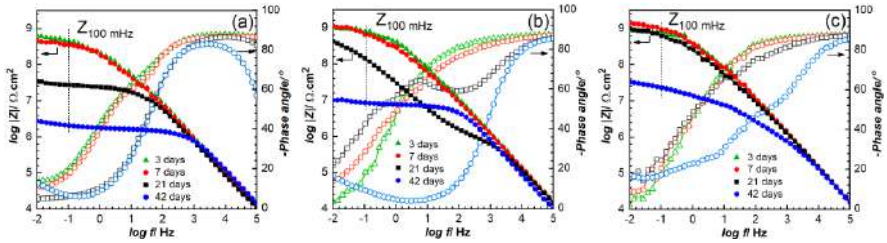


Figure 4: Bode diagrams of (a) Ep-0, (b) Ep/LDH-BTSA-b, (c) Ep-LDH-BTSA-ns membranes after 3, 7, 21 and 42 days of immersion in 3% NaCl solution

Table 1: The physical properties of the epoxy films containing difference type of LDH nanocontainer.

Sample	Relative hardness	Adhesion (MPa)		Pit dimension (μm)
		Before fog salt testing	After fog salt testing	
Ep-0	0.69 ± 0.23	1.73 ± 0.22	0.67 ± 0.06	910.6 ± 8.9
Ep/LDH-BTSA-b	0.75 ± 0.31	2.23 ± 0.31	0.72 ± 0.11	533.3 ± 8.2
Ep/LDH-BTSA-ns	0.82 ± 0.16	2.51 ± 0.28	0.81 ± 0.07	244.9 ± 3.1

Bode impedance analysis (Figure 4) revealed a decrease in Z_{100mHz} occurred in all epoxy films after 42 days of immersion; however, the rate of impedance change varies among the samples. The Z_{100mHz} value for the Ep-0 slightly decreased from 6.2×10^8 Ω.cm² to 5.8×10^8 Ω.cm² after 3 and 7 days of immersion, respectively, and continued to decrease to 5.2×10^7 Ω.cm² and 3.7×10^6 Ω.cm² after 21 and 42 days, respectively. Both Ep/LDH-BTSA-b and Ep/LDH-BTSA-ns films exhibited high initial Z_{100mHz} values of 8.8×10^8 and 9.5×10^8 Ω.cm², respectively. Notably, epoxy membrane incorporated with LDH-BTSA showed linear curved in broad range of *log f*, indicating the excellent shielding capability of the coating [10]. After 7 days of immersion, the Z_{100mHz} value of Ep/LDH-BTSA-c coating decreased slightly to 8.1×10^8 Ω.cm², and further decreased to 2.1×10^8 Ω.cm² and 9.1×10^6 Ω.cm² after 21 and 42 days of immersion, respectively. In contrast, the Z_{100mHz} value of Ep/LDH-BTSA-ns coating increased to 1.6×10^9 Ω.cm² after 7 days and maintained a stable within

the first 21 days of immersion. This demonstrating the superior corrosion protection imparted by the LDH nanosheets dispersed within the polymer matrix. Moreover, after 21 days of immersion, the Ep/LDH-BTSA-ns coating exhibited a time constant with a phase angle of 68°, higher than that of the Ep/LDH-BTSA-b coating (59°), further confirming the stability and barrier properties of the coating incorporation with nanosheet. After 42 days, the Z_{100mHz} of Ep/LDH-BTSA-ns coating remained at 3.3×10^7 Ω.cm², approximately four times higher than Ep/LDH-BTSA-b and nine times higher than Ep-0. After 360 hours of salt spray testing, the Ep/LDH-BTSA-ns coating showed the smallest rust width (244.9-3.1 µm), offering the best corrosion protection (level 9, according to ASTM D1654-08). The Ep/LDH-BTSA-c had a rust width of 533.3-8.2 µm (level 8), while the Ep-0 film exhibited the worst protection (level 6), with rust widths of 910.6-8.9 µm. The difference in corrosion resistance is attributed to the uniform distribution of LDH fillers. The nanosheet-structured LDH-BTSA filler, with uniform morphology and size, ensures better coverage of defects and micro-pores, improving the film's physical properties and durability. This uniformity also enhances film adhesion, as confirmed by the peeling test (Table 1), leading to reduced film degradation. The results demonstrate that nanosheet LDH-BTSA provides superior corrosion protection compared to bulk LDH.

CONCLUSION

The results revealed that LDH nanocontainers in the nanosheet form enhanced both the mechanical and corrosion protection properties of epoxy coatings compared to bulk LDH. At 3 wt% LDH-BTSA-ns loading, the epoxy films exhibited a hardness of 0.82, a water contact angle of 80°, and a high adhesion strength of 2.51 MPa. Z_{100mHz} value of Ep/LDH-BTSA-ns showed long-term stability within 21 days of immersion in NaCl 3 wt%. After 42 days, Z_{100mHz} remained at 3.3×10^7 Ω.cm², four times higher than Ep/LDH-BTSA-b and nine times higher than Ep-0. Compared to other epoxy films, the rust width of Ep/LDH-BTSA-ns after 360 hours of fog salt spray testing was lowest (244.9-3.1 µm), highlighting their potential as highly effective protective fillers for epoxy coating on carbon steel substrates.

Acknowledgement: This research is funded by Vietnam Academy of Science and Technology under grant number CSCL15.02/25-26.

References

1. D.A. Leal, A. Kuznetsova, G.M. Silva, J. Tedim, F. Wypych, C.E.B. Marino, Applied Clay Science, 225, 106537 (2022).
2. Z. Chen, N. Scharnagl, M.L.H. Zheludkevich, H. Ying, W. Yang, Chemical Engineering Journal. 451, 138582 (2023).
3. D.T. Nguyen, H.T.X. To, J. Gervasi, Y. Paint, M. Gonon, M.-G. Olivier, Progress in Organic Coatings. 124, 256-266 (2018).
4. J. Rodriguez, E. Bollen, T. Nguyen, M.-G. Olivier, Progress in Organic Coatings. 149, 105894 (2020).
5. P.M. Vuong, T.T.K. Thoa, P.Q. Nhu, Nanoscale Advances, 6, 2, 606-619 (2024).
6. P.M. Vuong, T.T.K. Thoa, P.Q. Nhu, Journal of Analytical Scienes, 30, 3A, 124-130 (2024).
7. T.T.X. Hang, T.A. Truc, N.T. Duong, N. Pébère, M.G. Olivier, Progress in Organic Coatings, 74, 2, 343-348 (2012).
8. J.K. Pancrecious, P.S. Gopika, T.P.D. Rajan, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 634, 128017 (2022).
9. A. Braig, Proceeding of the Symposium on Advance in Corrosion Protection by Organic Coatings III. Electrochemical Society: I. Sekine (Ed.), 18-31 (1998).
10. D.T. Nguyen, H.T.X. To, J. Gervasi, Y. Paint, M. Gonon, M.G. Olivier, Progress in Organic Coatings, 124, 256-266 (2018).

ENHANCEMENT OF ANTI-CORROSION OF CT3 STEEL IN NaCl 3,5% MEDIUM USING UREA MODIFIED GRAPHENE OXIDE-ZnO

Do Tan Tai[1], Antonov S.V.[2], Nguyen Thi Thu Hien[3], Nguyen Kim Thanh[4], Tran Thi Truc Suong[4], Duong Huynh Thanh Linh[4], Tran Boi An[4,*]

[1]Southern Branch of The Joint Vietnam-Russia Tropical Science and Technology Research Center, Ho Chi Minh City, Vietnam.
[2]A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia
[3]HCMC University of Industry and Trade, 140 Le Trong Tan Street, Ho Chi Minh City, Vietnam.
[4]Insitute of Advanced Technology, Vietnam Academy of Science and Technology, Ho Chi Minh City, Vietnam

*Email: tban@iat.vast.vn

Abstract:

In this work, a series of U-GO-ZnO was synthesized by the modification of GO-ZnO with urea to enhance anti-corrosive performance. GO-ZnO was successfully modified with 3 % urea and was characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), and Raman spectroscopy. The anti-corrosion property of U-GO-ZnO was studied by the weight loss method and potentiopolarization method with various concentrations and exposure time. The results of studies show that the effect of electrode exposure time in a 3.5% NaCl solution yields the highest anti-corrosion with a content of 0.05 g/L, achieving 77.73 %, 69.01 %, and 87.21 % after 30, 60, and 120 mins, respectively. The Nyquist impedance plots of the electrodes in 0.2 g/L ZnO solution showed the highest resistance value at the passive layer.

Keywords: Anti-corrosion, hybrid material, graphene oxide, potentiopolarization, zinc oxide.

INTRODUCTION

Corrosion, caused by chemical or electrochemical reactions on the material surface, is an issue in many industries. According to the National Association of Corrosion Engineers, the financial loss caused by corrosion is equivalent to 3-5 % of the world's GDP [2, 3]. To protect the material and reduce corrosion damage, the most effective methods is applying a coating, which is regarded as one of the most critical coatings on the material surfaces. The conventional anticorrosive coatings have been improved with green coatings or green composite materials [4, 5]. The superior performances of these materials are mainly attributed to the improved structure and morphology at the nanoscale phase [6].

Graphene, the thinnest and flattest material that could ever be in the universe, has offered a unique two-dimensional sp^{2-} hybridized structure and great properties such as high mechanical flexibility, superior electrical and thermal conductivities, large specific surface area, and high chemical stability [7, 8]. However, the main disadvantage of graphene is poor solubility, which limits its application in either organic or inorganic media. Since graphene oxide (GO, oxidation state of graphene) has large quantities of oxygen-containing groups such as carboxyl, carbonyl, and hydroxyl/epoxy, it can easily be modified or functionalized with organic and inorganic materials by covalent/non-covalent functionalization [9]. However, the structures of GO sheets limit their applications as coating nanofillers because of particle agglomeration and do not allow small atoms or compounds to quickly diffuse [10]. So that, many studies have focused on combining GO nanosheets with metal oxide particles [11]. ZnO is transition metal oxide and has good electrochemical behavior, eco-friendliness, good mechanical stability, and high corrosion protection on metals and alloys [12]. Recent studies reported that GO-ZnO nanocomposite showed superhydrophobicity, durability, high water contact angle, and corrosion protection [13].

In this work, we modified GO-ZnO with urea to enhance its corrosion inhibition capability and dispersion for applications in polyurethane coatings. GO-ZnO and U-GO-ZnO were characterized using X-ray diffraction, Fourier transform infrared spectroscopy, Raman spectra, and scanning electron microscopy images. The corrosion study was conducted using the potentiopolarization method by exposing the steel electrode to a series of 3.5 % NaCl solutions containing GO-ZnO and U-GO-ZnO.

EXPERIMENTAL

Materials. All of the chemicals used in this research were of analytical grade and purchased from Himedia, India. Deionized water was used for all solution preparations. GO was synthesized from graphite by modified Hummer's method.

Synthesis of GO-ZnO hybrid material. GO was dispersed and homogenized in 100 mL deionized water. The ratio of m_{ZnO}/m_{GO} was 20:1 (w/w). $(CH_3COO)_2Zn$ 0.1 M was dropped into GO (5 $mL.min^{-1}$) and stirred well. The mixture was alkalized by 0.2 M NaOH, hydrothermalized at 90 °C for 8 hours. The resulting GO-ZnO was centrifuged and washed with deionized water 3 times for neutralization. Finally, the grey slurry was dried in a vacuum dryer at 60 ºC overnight.

Modification of ZnO-GO with urea. 0.5 g of GO-ZnO was homogenized in 50 mL of deionized water. Then, 10 mL of the 3 % urea was dropped into the GO-ZnO to obtain a well-mixed slurry, hydrothermalized at 80 ºC for 4 hours. The resulting U-GO-ZnO was neutralized and dried in a vacuum dryer at 60 ºC overnight.

Characterization of synthesized materials. GO-ZnO and U-GO-ZnO were characterized by FT-IR (400-4000 cm^{-1}, 8 cm^{-1}, 64 scans); XRD (2θ = 2-70°, 2 °.min^{-1}); SEM images; and Raman spectroscopy (532 nm, 25 mW, 100-4000 cm^{-1}).

Anti-corrosion property of U-GO-ZnO. The potentiopolarization method was used to evaluate the anti-corrosion property performed on a 3-electrode system connected to the Biologic VSP300 (0.1 $mV.s^{-1}$, 50 mV, 100 KHz-10 mHz). The 3-electrode system includes: an epoxy-casted CT3 steel bar as the working electrode exposed to NaCl 3.5 % with/without synthesized materials, the reference electrode is a saturated Ag/AgCl/KCl electrode, and the counter electrode is the platinum electrode. The i_{corr} and E_{corr} were calculated by the Tafel extrapolation method. The study was done with various exposure times (30-120 mins) and dosages of synthesized materials (0.05-0.2 $g.L^{-1}$).

RESULTS AND DISCUSSION

Modification of GO-ZnO with urea. The FT-IR spectra of GO-ZnO in Fig. 1a show the stretching vibration of the -OH, C=C, and C-O with the adsorption peaks at 3417, 1588, and 1384 $cm^{-1,}$ which belong to the GO hexagonal lattice structure. A strong peak at 502 cm^{-1} corresponds to the stretching vibration of the Zn-O bond. U-GO-ZnO was characterized by peaks at 1593, 1614, 1036, 1384 cm^{-1} assigned for the attachment of urea on the GO-ZnO structure, the stretching vibration of the C=O, and C-O in the structure of urea, respectively.

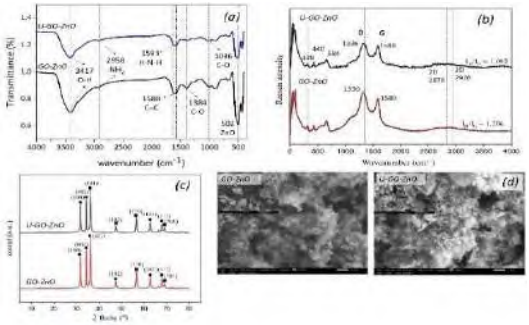


Figure 1: FT-IR spectra (a), Raman spectra (b), X-ray diffraction patterns (c), and SEM images (d) of U-GO-ZnO and GO-ZnO

The Raman spectrum of GO-ZnO have two peaks representing band D (1337 cm^{-1}) and band G (1589 cm^{-1}) of GO material [14] (Fig.1b). The peaks at 329, 440, and 584 cm^{-1} are assigned for ZnO. The Raman spectrum of U-GO-ZnO shows all the characteristics of GO-ZnO (1330 and 1589 cm^{-1}), with the D band and G band intensity is higher than that in GO-ZnO (605.19 > 369.29 and 502.62 > 348.04), and blue-shifted compared to GO. Both GO-ZnO and U-GO-ZnO have 2D bands at around 2878 and 2926 cm^{-1}. The I_D/I_G intensities of GO-ZnO and U-GO-ZnO are 1,09 and 1,20, respectively, due to the increase in the amount of -NH_2 groups attached to the GO surface [15]. The XRD patterns of GO-ZnO and U-GO-ZnO (Fig. 1c) show the characteristic diffraction of wurzite structure ZnO particles referenced from JCPDS No. 36-1451. The 2θ at 32, 35, 37, 48, 57, 63, 68, and 69° correspond to the diffraction planes (100), (002), (101), (102), (110), (103), (112), and (201). The SEM images in Fig.1d show that both GO-ZnO and U-GO-ZnO have flake-like crystal structure (diameter about 100 nm), high porosity, and tend to agglomerate, proving the XRD results.

Study of anti-corrosion performance using the kinetic potentiopolarization method. The potentiodynamic polarization method was performed on the steel electrode in NaCl solution in the presence of GO-ZnO in Fig. 2a-c. After 30 mins, the corrosion potential tends to shift to a more positive potential (Fig. 2a), and it shifts to a more negative potential after 60 mins. After 120 mins, the

corrosion potential of 0.05GO-ZnO and 0.2GO-ZnO solutions shifted to a more positive potential, while 0.1GO-ZnO remained at a more negative potential. O. L. Rigg. Jr. divided inhibitors into three types according to the shift of corrosion potential: anode type, cathode type, and mixed type, which is the difference between $\Delta E_{corr} = |E_{corr} - E^0_{corr}|$ [16].

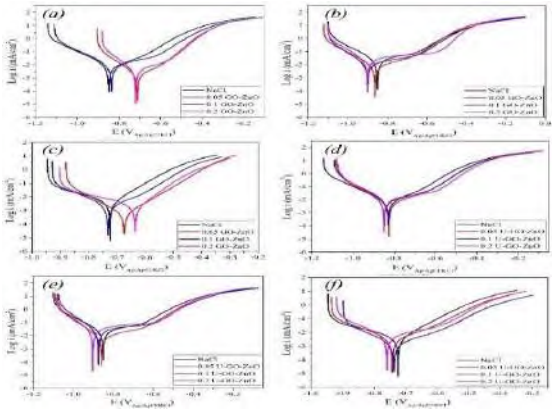


Figure 2: Potentiodynamic polarization curve of CT3 steel electrode in 3.5 % NaCl solution with GO-ZnO after 30 mins (a), 60 mins (b), 120 mins (c); and with U-GO-ZnO after 30 mins (d), 60 mins (e), 120 mins (f)

The results in Fig. 2 and Table 1 show the E_{corr} of 0.05GO-ZnO, 0.1GO-ZnO , and 0.2GO-ZnO after 60 mins are -863, -867, and -884 $mV_{Ag/AgCl/KCl}$, respectively. Compared to the blank sample (E^0_{corr} = -872 $mV_{Ag/AgCl/KCl}$), all ΔE_{corr} are less than 85 mV, so they belong to the mixture inhibitor type. After 120 mins, the E_{corr} obtained in 0.05, 0.1, and 0.2 $g.L^{-1}$ of GO-ZnO are -871, -901, and -902 $mV_{Ag/AgCl/KCl,}$ respectively, less than 85 mV compared to the blank sample (E^0_{corr} = -853 $mV_{Ag/AgCl/KCl}$), so they belong to the mixture type.

The steel electrode exposed to blank solution has i^0_{corr} = 27.884 $\mu A/cm^{2,}$ while in 0.05GO-ZnO, 0.1GO-ZnO, and 0.2GO-ZnO solutions, it is 12.227, 22.515, and 22.639 $\mu A.cm^{-2}$, respectively. The corrosion inhibition efficiency is calculated to be 56.15, 58.70 and 18.81 %, respectively. This result shows that GO-ZnO acts by cathodic inhibition, and 0.05GO-ZnO has the best corrosion inhibition efficiency. After 30 mins of immersion in a solution containing U-GO-ZnO, the potential shifts to a more positive potential compared to the blank solution, while it tends to shift to a more negative potential after 60 and 120 mins (Fig. 2d-f). Table 1 shows that the i_{corr} in 0.05U-GO-ZnO, 0.1U-GO-ZnO, and 0.2U-GO-ZnO are 5.748, 10.661, and 11.028 $\mu A.cm^{-2}$, and the anti-corrosion efficiencies are 63.72, 32.71, and 30.39 %, respectively. However, , 0.1U-GO-ZnO solution provided anti-corrosion efficiency of 50.79 and 83.22 % after 60 and 120 mins. This result showed that, the modification with urea has increased corrosion inhibitation for steel at a concentration 0.1 $g.L^{-1}$.

Table 1: Electrochemical parameters determined by Tafel extrapolation of the potentiodynamic polarization curve of CT3 steel electrode in NaCl solution with GO-ZnO and U-GO-ZnO

Materials	E_{corr} ($mV_{Ag/AgCl/KCl}$)	icorr ($\mu A/cm^2$)	H (%)
After 60 mins			
Blank	-872	18,516	-
0.05GO-ZnO	-863	12,892	30,37
0.1GO-ZnO	-867	12,088	34,72
0.2GO-ZnO	-884	13,490	27,14
0.05U-GO-ZnO	-861	8,647	53,30
0.1U-GO-ZnO	-830	9,112	50,79
0.2U-GO-ZnO	-760	4,843	73,84
After 120 mins			
Blank	-853	27,884	-
0.05GO-ZnO	-871	12,227	56,15
0.1GO-ZnO	-901	11,515	58,70
0.2GO-ZnO	-902	22,639	18,81
0.05U-GO-ZnO	-756	5,487	80,32
0.1U-GO-ZnO	-758	4,679	83,22
0.2U-GO-ZnO	-752	5,319	80,92

From the above results, 0.05 GO-ZnO has the highest anti-corrosion efficiency, while 0.2 U-GO-ZnO has not yet promoted its anti-corrosion effect for the steel sample because during these time periods, the amount of material has not really dispersed completely into the solution. This shows that they limit their corrosion inhibition. Besides, 0.05 U-GO-ZnO shows an anti-corrosion efficiency at 60 mins with 68.99 % and 0.1U-GO-ZnO was effective after 120 mins. Although when modified with urea, it does not provide as high an anti-corrosion effect as 0.05 $g.L^{-1}$ GO-ZnO, urea helps the material to disperse well into the paint coating while GO-ZnO agglomerates.

Evaluate anti-corrosion effectiveness using EIS total impedance. The Nyquist impedance plots of GO-ZnO and U-GO-ZnO in Fig. 3a, c have only one arc at high frequencies, with no signs of forming a second arc. This shows that the materials have adsorbed on the electrode surface, forming a passive layer that inhibits the corrosion reaction. Fitting

with the equivalent in Fig. 3e, the R_2 is 4.01×10^{-7} Ω, and in 0.05GO-ZnO, 0.1GO-ZnO, and 0.2GO-ZnO are 5.80×10^{-7}, 5.55×10^{-7}, and 2.78 Ω, respectively; in 0.05U-GO-ZnO, 0.1 U-GO-ZnO, and 0.2U-GO-ZnO are 3.73×10^{-7}, 4.10, and 4.27×10^{-1} Ω, respectively. From the above results, it can be seen that 0.2GO-ZnO gives the highest resistance value at the charge transfer layer.

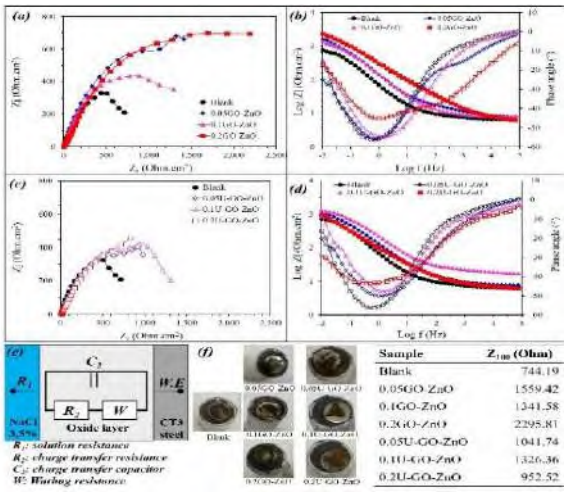


Figure 3: Nyquist and Bode impedance plots of CT3 steel electrode in 3.5 % NaCl solution with GO-ZnO (a,b), U-GO-ZnO (c,d), equivalent circuit (e), optical images of all electrodes after immersion and Z_{100mHz} values (f)

The Z_{100mHz} presented in Fig. 3f are in agreement with the electrochemical analysis. The blank sample shows the lowest Z_{100mHz} (744 Ω), while 0.2GO-ZnO achieves the highest value (2295 Ω), confirming its superior protection efficiency. The U-GO-ZnO material exhibit moderate Z_{100mHz} values (1041-1326 Ω), consistent with their intermediate corrosion resistance.

CONCLUSION

From the above results, 0.05 GO-ZnO has the most effective corrosion protection, performing up to 2 hours of exposure. U-GO-ZnO performed the highest efficiency with 0.05 g/L after 1 hour, and decreased markedly after 2 hours. The increase in concentration leads to the enhancement of anticorrosion efficiency. These observations suggest that the performance of 0.2 U-GO-ZnO should be further evaluated over extended immersion periods to fully assess its long-term protective efficiency.

Acknowledgements: The study was financially supported by the Joint Vietnam-Russia Tropical Science and Technology Research Center (Ecolan T-1.9-2 project).

References

1. M.I. Necolau et al., Coatings, 10, 12, 1-15 (2020).
2. J. Chen et al., Coatings, 12, 7, 969 (2022).
3. D. Wang et al., Progress in Organic Coatings, 190, 108365 (2024).
4. Y. He et al., Corrosion Science, 155, 186-194 (2019).
5. Y. Nedal et al., Handbook of Nanoceramic and Nanocomposite Coatings and Materials, Butterworth-Heinemann (2015).
6. P. Nguyen-Tri et al., International Journal of Corrosion, 2018, 1-19 (2018).
7. H. Miyaji et al., Scientific Reports, 12, 1-13 (2022).
8. T. Giannakopoulou et al., Applied Surface Science, 528, 146801 (2020).
9. K. Sodeinde et al., Scientific Reports, 12, 1-13 (2022).
10. J. George, H. Ishida, Progress Polymer Science, 86, 1-39 (2018).
11. H.H. El-Maghrabi et al., Egyptian Journal of Petroleum, 25, 575-584 (2016).
12. D. Aryanto et al., Journal of Sol-Gel Science and Technology, 96, 226-235 (2020).
13. S.S. Mohamed et al., Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 611, 125793 (2021).
14. Y. Dongxing et al., Carbon, 47, 1, 145-152 (2019).
15. X. Bing et al., Yongxin, Catalysis Communications, 64, 105-109 (2015).
16. Jr. Riggs, Corrosion inhibitors, National Association of Corrosion Engineers, Houston, Texas (1973).

BẢO VỆ KIM LOẠI VÀ HIỆU SUẤT CÁCH NHIỆT CỦA SƠN CHỐNG NÓNG TRONG ĐIỀU KIỆN KHÍ HẬU TỰ NHIÊN TẠI VIỆT NAM

Doãn Quý Hiếu[1], Hà Hữu Sơn[1], Nguyễn Viết Thắng[1], Lưu Văn Trường[1], Nguyễn Ngọc Linh[2], Nguyễn Thúy May[3], Đỗ Đình Trung[1,*]

[1]Viện Độ bền Nhiệt đới, Trung tâm Nhiệt đới Việt - Nga, Số 63 Nguyễn Văn Huyên, Nghĩa Đô, Hà Nội
[2]Viện Y - Dược, Trường Đại học Thành Đô, Km15, Quốc lộ 32, Hoài Đức, Hà Nội
[3]Khoa Công nghệ và Kỹ thuật, Trường Đại học Thái Bình, Thái Bình, Hưng Yên

*Email: trungdodinh.vrt@gmail.com

Tóm tắt:

Bài báo trình bày kết quả nghiên cứu thử nghiệm khí hậu tự nhiên trong 24 tháng nhằm đánh giá khả năng chống ăn mòn, bảo vệ kim loại và hiệu suất cách nhiệt của sơn chống nóng đối với mái nhà trong điều kiện khí hậu tự nhiên tại miền Bắc Việt Nam. Các mẫu được bố trí phơi ngoài trời tại Trạm Nghiên cứu thử nghiệm tự nhiên Hòa Lạc (xã Hòa Lạc, Tp. Hà Nội), gồm hai nhóm: i) 04 mẫu nhà mái che (bao gồm 03 mẫu nhà mái che có sơn chống nóng và 01 mẫu đối chứng không sơn); ii) 300 mẫu thép CT3 được phủ lớp sơn chống nóng, được phơi trên sân nền bê tông. Quá trình thử nghiệm được đo nhiệt độ bề mặt mái nhà, nhiệt độ bên trong nhà, phân tích hiện tượng ăn mòn trên các mẫu thép phơi trên giá bằng quan sát trực quan, đo đạc các chỉ tiêu như độ thay đổi màu, thay đổi độ bóng, độ bám dính, và các biểu hiện lão hóa của màng sơn. Kết quả cho thấy, lớp sơn chống nóng giúp giảm từ 19-26 ^{o}C nhiệt độ bề mặt mái nhà trong mùa hè, đồng thời làm giảm đáng kể mức độ ăn mòn mẫu kim loại trong suốt thời gian thử nghiệm. Các đánh giá cho thấy, khả năng bảo vệ của màng sơn đến từ việc ổn định dao động nhiệt và hạn chế ngưng tụ ẩm - nguyên nhân chính dẫn đến ăn mòn khí quyển trong khu vực. Lớp sơn chống nóng ngoài vai trò cách nhiệt còn tăng khả năng chống ăn mòn và bảo vệ vật liệu kim loại trong điều kiện khí quyển tự nhiên.

Từ khóa: Ăn mòn, bảo vệ kim loại, hiệu suất cách nhiệt, sơn chống nóng, thử nghiệm tự nhiên.

GIỚI THIỆU

Mặc dù mục tiêu chính của sơn chống nóng là cách nhiệt, nhiều nghiên cứu gần đây cho thấy lớp phủ này còn có thể ảnh hưởng tích cực đến tuổi thọ của nền vật liệu kim loại bằng cách giảm sự ngưng tụ hơi nước, dao động nhiệt và các yếu tố thúc đẩy ăn mòn khí quyển. Nhiều nghiên cứu gần đây đã tập trung làm rõ mối liên hệ giữa tính năng bảo vệ ăn mòn và khả năng cách nhiệt của các hệ sơn phủ sử dụng trong môi trường ngoài trời. Công trình [1] đã trình bày tổng quan chi tiết về khả năng chống ăn mòn và chịu nhiệt của các hệ sơn công nghiệp sử dụng ngoài trời, đặc biệt là các hệ sơn vô cơ và hữu cơ pha trộn, đánh giá về độ bền và hiệu suất dưới tác động của tia UV và mưa axit. TS. Nguyễn Thiên Vương và cộng sự [2] đã thực hiện nghiên cứu chuyên sâu về độ bền của sơn acrylic polyurethane bằng thử nghiệm gia tốc và thử nghiệm phơi mẫu tự nhiên. Nghiên cứu này nhấn mạnh vai trò quyết định của các chất ổn định quang học (photo-stabilizers) trong việc duy trì độ bền cơ - hóa và khả năng bám dính lớp phủ.

Trung tâm Nhiệt đới Việt - Nga cũng đã có công trình [3] đánh giá khả năng chống ăn mòn của các hệ sơn bảo vệ tạm thời kim loại trong điều kiện thực tế. Kết quả cho thấy, các hệ sơn này thể hiện khả năng bảo vệ tốt với độ bám dính cao và kháng ẩm vượt trội khi được thi công đúng quy trình. Trên thế giới, các công trình [4, 5] đã cải tiến khả năng kháng tia UV của sơn epoxy thông qua việc bổ sung hạt carbon đen biến tính, giúp làm chậm quá trình suy giảm do bức xạ cực tím - một yếu tố thường gặp trong khí hậu nhiệt đới, gia cường lớp phủ epoxy bằng các tấm graphene oxide giảm đáng kể tốc độ ăn mòn trong môi trường nước biển có độ mặn cao.

THỰC NGHIỆM

Đối tượng thử nghiệm gồm 03 loại sơn chống nóng của các hãng sản xuất tại Việt Nam, Nhật và Hà Lan. Đây là các loại sơn gốc nước, có thành phần bột nano gốm phản xạ hồng ngoại, cấu trúc xốp tạo lớp cách nhiệt, độ bám dính tốt trên nền kim loại sau xử lý bề mặt. Các loại sơn chống nóng được mã hoá ký hiệu như sau: MS1, MS2, MS3, ĐC- mẫu đối chứng không sơn. Cách thức chuẩn bị mẫu như điều kiện phun sơn, số lớp phun phủ được thực hiện theo hướng dẫn của nhà sản xuất. Các mẫu thử

nghiệm bao gồm: 04 nhà mái che bằng tôn phục vụ thử nghiệm, trong đó có 03 nhà mái che được sơn chống nóng và 01 nhà đối chứng không sơn (Hình 1); 300 mẫu thép được sơn phủ sơn chống nóng kích thước D×R×C: 150×70×2 mm để thử nghiệm ngoài trời và lưu mẫu đối chứng trong phòng thí nghiệm (Hình 2).

Hình 1: Nhà mái che được phủ lớp sơn chống nóng, thử nghiệm ngoài trời

Hình 2: Giá phơi mẫu thử nghiệm độ bền khí hậu của các loại sơn

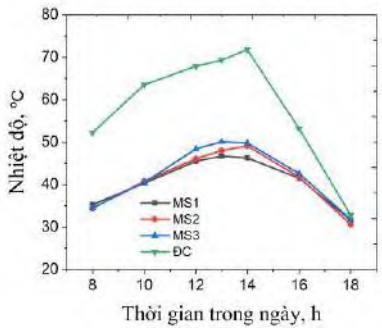
Thử nghiệm độ bền khí hậu các loại sơn chống nóng được xây dựng dựa theo tiêu chuẩn của Nhật Bản JIS K 5675:2011 và tiêu chuẩn quốc tế ASTM G07. Bề mặt giá nghiêng góc 45^o so với mặt đất, các mẫu thử nghiệm được phủ lớp sơn chống nóng, lắp ở một độ cao nhất định. Vị trí đặt mẫu: sân phơi mẫu tại Trạm Nghiên cứu thử nghiệm tự nhiên Hòa Lạc/ Trung tâm Nhiệt đới Việt - Nga. Hướng phơi Tây Nam - chịu nắng mạnh nhất, thời gian thử nghiệm 24 tháng (từ tháng 7/2023 đến tháng 7/2025). Điều kiện khí hậu ghi nhận tại Trạm Nghiên cứu thử nghiệm tự nhiên Hoà Lạc (theo dữ liệu trạm khí tượng, tính theo trung bình năm): Bức xạ mặt trời trung bình: 4106,93 MJ/m^2.năm; Độ ẩm trung bình: 89,35%; nhiệt độ trung bình: 24,99 °C, lượng mưa trung bình 2370,94 mm/năm.

Đo nhiệt độ bên trong nhà mái tôn: sử dụng cảm biến nhiệt ẩm Hobo, ghi dữ liệu mỗi 30 phút (data logger 2 kênh); đo nhiệt độ trên mái nhà: sử dụng súng bắn nhiệt độ Bosch GIS 500 đo tại các thời điểm trong ngày nắng từ 08h00 đến 18h00. Độ bám dính lớp sơn được xác định theo TCVN 2097:2015. Đánh giá các tính chất trang trí và bảo vệ của lớp phủ theo tiêu chuẩn TCVN 8785:2011, GOST 9.401-91.

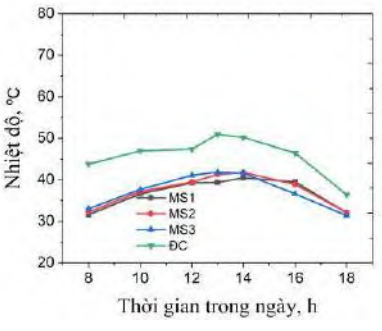
KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

1. Hiệu suất cách nhiệt ngoài trời của các loại sơn

Kết quả đo nhiệt độ mặt trên nhà mái che, không gian bên trong của nhà mái che như Hình 3-6. Kết quả ghi nhận cho thấy sự khác biệt rõ rệt giữa các mẫu nhà sơn chống nóng so với nhà đối chứng không sơn. Sơn MS1 là loại sơn có hiệu suất cách nhiệt tốt nhất. Tại các thời điểm nắng nóng trong ngày (10h00-14h00), các loại sơn này giảm được từ 22-26 ^{o}C ở mặt trên mái tôn và giảm từ 7-10 ^{o}C ở bên trong nhà tôn tại thời điểm mới đặt mẫu năm 2023. Đồ thị cho thấy lớp sơn giúp hạ nhiệt bề mặt, đồng thời ổn định dao động nhiệt trong ngày. Đồ thị ta thấy, vào thời điểm từ 08h00-14h00, sơn MS1 có mức nhiệt độ bên trong không gian nhà mái che thấp nhất, sau 14h00-18h00 thì sơn MS3 lại có mức nhiệt độ thấp nhất (Hình 4).



Hình 3: Nhiệt độ mặt trên mái nhà sơn chống nóng tại thời điểm tháng 7/2023

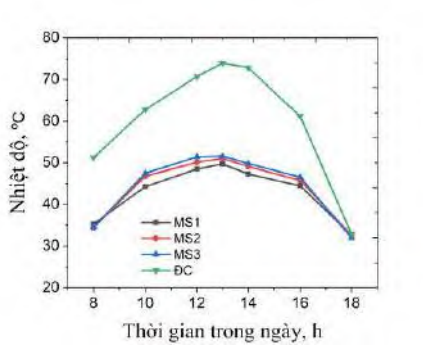


Hình 4: Nhiệt độ bên trong không gian nhà sơn chống nóng tại thời điểm tháng 7/2023

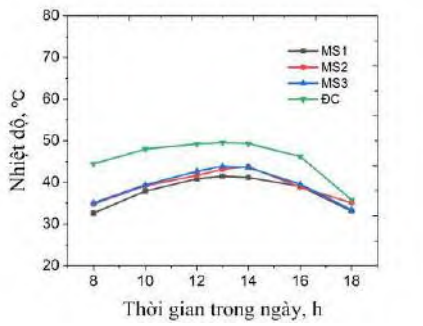
Sau 24 tháng thử nghiệm tự nhiên, hiệu suất cách nhiệt của 3 loại sơn có mức suy giảm nhất định, nhưng vẫn duy trì tốt. Vào ngày nắng nóng, lớp sơn chống nóng có tác dụng giảm được từ 23-25 ^{o}C,

trong đó loại sơn MS1 có khả năng cách nhiệt tốt nhất. Đối với hai loại sơn MS2 và MS3, nhiệt độ bên trong nhà thử nghiệm của chỉ giảm được 6 ^{o}C so với nhà đối chứng không được sơn phủ (Hình 6). Từ 11h00-15h00 trong ngày là thời điểm nhiệt độ đạt đỉnh. Các mẫu có sơn chống nóng duy trì dưới 52 ^{o}C, trong khi mẫu không sơn có thời điểm đạt 73,9 ^{o}C.

Biểu đồ nhiệt độ theo giờ cho thấy lớp sơn có khả năng phản xạ nhiệt bức xạ mặt trời đáng kể, giúp hạ nhiệt bề mặt, đồng thời ổn định dao động nhiệt trong ngày.



Hình 5: Nhiệt độ mặt trên mái nhà sơn chống nóng tại thời điểm tháng 7/2025



Hình 6: Nhiệt độ bên trong không gian nhà sơn chống nóng tại thời điểm tháng 7/2025

2. Đánh giá độ bền và các tính chất chống bảo vệ, chống ăn mòn kim loại của lớp sơn phủ trong 24 tháng thử nghiệm

2.1. Đánh giá độ thay đổi màu

Kết quả đo màu giá trị ΔE* trung bình của các sản phẩm sơn được trình bày trong Bảng 1. Theo các chu kỳ thử nghiệm mỗi quý, sự thay đổi màu sắc của tất cả các màng sơn đều tăng dần. Theo tiêu chuẩn GOST 9.401-91, sự thay đổi màu sắc có thể nhận thấy được khá rõ bằng mắt thường khi ΔE > 3. Điều này phù hợp với thực tế là màu sắc của cả 3 màng sơn đều thay đổi mạnh và dễ nhận thấy được. Sơn MS2 có sự thay đổi màu sắc nhiều nhất với mức ΔE là 9,83 sau 2 năm thử nghiệm. Sơn MS1 có sự thay đổi màu sắc ít nhất. Tại thời điểm sau 3 tháng thử nghiệm, sơn MS3 có mức ΔE = 3,12 tốt nhất, tuy nhiên sau đó tốc độ suy giảm của sơn MS2 diễn ra nhanh và mạnh hơn sơn MS1.

Bảng 1: Kết quả đo màu giá trị ΔE* trung bình của các sản phẩm sơn

Thời gian	MS1	MS2	MS3
3 tháng	4,03	4,02	3,12
6 tháng	5,17	5,86	4,00
9 tháng	5,85	6,87	5,12
12 tháng	6,38	8,81	6,57
15 tháng	6,52	8,96	6,76
18 tháng	6,66	9,24	6,92
21 tháng	6,81	9,56	7,12
24 tháng	6,96	9,83	7,34

2.2. Đánh giá độ bóng của màng sơn

Kết quả đo độ bóng trung bình ở góc 60^{o} đối với 3 loại sơn được thể hiện qua Bảng 2. Sau 24 tháng thử nghiệm sơn MS3 có độ bóng cao nhất, sơn MS1 có độ bóng thấp nhất. Độ bóng của cả 3 loại sơn đều giảm mạnh sau 2 năm thử nghiệm độ bền khí hậu. Trong đó sơn MS1 giảm mạnh nhất là 40,4 %, sơn MS2 giảm ít nhất là 33 %.

Bảng 2: Kết quả đo độ bóng trung bình góc 60^{o} của các sản phẩm sơn

Thời gian	MS1	MS2	MS3
Ban đầu	10,9	10,8	13,2
3 tháng	8,9	9,7	10,8
6 tháng	8,4	9,1	10,2
9 tháng	8,0	8,8	9,8
12 tháng	7,4	8,0	9,0
15 tháng	7,2	7,8	8,8
18 tháng	6,9	7,5	8,6
21 tháng	6,6	7,4	8,2
24 tháng	6,5	7,2	8,0

2.3. Đánh giá độ bám bụi, rạn nứt, phồng rộp, phấn hoá, gỉ, bám dính của các loại sơn

Trong 24 tháng thử nghiệm, độ bền khí hậu của 3 loại sơn chống nóng đều không bị rạn nứt, phồng rộp hay gỉ. Các tính chất còn lại như độ bám bụi có thể quan sát bằng mắt thường, các loại sơn đều bị bám bụi nhẹ ở thang điểm 1, 2. Trong đó sơn MS1 bám bụi nhiều hơn ở thang điểm 2, sơn MS2, MS3

ở thang điểm 1. Các loại sơn đều bị phấn hoá ở mức độ nhẹ khi kiểm tra bằng vải nhung đen và đều ở thang điểm 1. Sơn MS3 có chỉ số tốt nhất sau 24 tháng thử nghiệm. Hiện tượng phồng rộp, nứt chân chim không ghi nhận ở các mẫu sơn. Hiện tượng bong tróc, ăn mòn hầu như không xuất hiện (Bảng 3).

Bảng 3: Kết quả độ bám bụi, rạn nứt, phồng rộp, phấn hoá, gỉ, bám dính của các loại sơn

Chỉ tiêu	MS1		MS2		MS3	
	Ban đầu	Sau 24 tháng	Ban đầu	Sau 24 tháng	Ban đầu	Sau 24 tháng
Độ bám bụi	0	2	0	2	0	1
Độ rạn nứt	0	0	0	0	0	0
Độ phồng rộp	0	0	0	0	0	0
Độ phấn hoá	0	1	0	1	0	1
Độ gỉ	0	0	0	0	0	0
Độ bám dính	0	0	0	0	0	1

Sau thời gian 24 tháng thử nghiệm, độ bám dính của các màng sơn MS1, MS2 là tốt nhất và đạt điểm 0. Điều này thể hiện chúng có khả năng bám dính tốt, chống lại được va đập, va chạm với các vật thể lạ sắc nhọn như đá, cành cây rơi trên mái nhà. Sơn MS3 đạt thang điểm 1 với 1 chút xước nhẹ.

Qua các kết quả thử nghiệm độ bền khí hậu, có thể thấy rằng: Sơn MS1 có hiệu quả chống nóng tốt nhất và suy giảm ít nhất sau thời gian 24 tháng thử nghiệm. Các loại sơn này không chỉ có hiệu quả cách nhiệt tốt mà còn cho thấy khả năng hạn chế tốc độ ăn mòn khí quyển vượt trội trong điều kiện nóng ẩm nhiệt đới. Cơ chế bảo vệ gián tiếp của sơn chống nóng gồm: Giảm ẩm tương đối tại bề mặt (do không đủ lạnh để ngưng tụ), tạo lớp chắn cơ học ngăn khí ăn mòn, ôn định dao động nhiệt - giảm hình thành vết nứt. Sơn chống nóng không chỉ giúp giảm nhiệt độ mà còn làm chậm chu trình ngưng tụ - bay hơi nước tại bề mặt kim loại, từ đó hạn chế một trong những cơ chế chính gây ăn mòn trong khí hậu nhiệt đới.

KẾT LUẬN

Sơn chống nóng giúp giảm từ 22-26 °C nhiệt độ bề mặt kim loại trong điều kiện thử nghiệm khí hậu tự nhiên tại Trạm Nghiên cứu thử nghiệm tự nhiên Hòa Lạc (Trung tâm Nhiệt đới Việt - Nga). Kết quả thử nghiệm tự nhiên 24 tháng cho thấy màng sơn chống nóng duy trì được độ bám dính và độ bền cơ lý khá ổn định, đồng thời hạn chế hiện tượng gỉ và bong tróc trên mẫu thép CT3. Các loại sơn chống nóng này có tiềm năng ứng dụng như một giải pháp kết hợp cách nhiệt - bảo vệ trong điều kiện ngoài trời. Tuy nhiên, để so sánh đối chứng hiệu quả chống ăn mòn so với các hệ sơn thông thường, cần tiếp tục bổ sung các phép thử so sánh và đánh giá ăn mòn định lượng trong các nghiên cứu tiếp theo.

Các nghiên cứu thử nghiệm sơn chống nóng trong điều kiện khí hậu tự nhiên tiếp tục thực hiện trong các mốc thời gian tiếp theo là: 3 năm, 5 năm, 10 năm,... Các kết quả nghiên cứu này tạo ra bộ cơ sở dữ liệu về lớp phủ chống nóng trong vùng khí hậu miền Bắc Việt Nam.

Lời cảm ơn: Công trình này là sản phẩm của nhiệm vụ: "Nghiên cứu thử nghiệm tự nhiên đánh giá hiệu quả làm việc của một số loại sơn chống nóng điển hình trên thị trường". Nhóm tác giả cảm ơn Thủ trưởng Viện Độ bền Nhiệt đới, Trung tâm Nhiệt đới Việt - Nga đã tạo điều kiện thực hiện nghiên cứu này.

Tài liệu tham khảo

1. Ilona Felhősi, Lívia Molnárné Nagy, Szilvia Horváth, Tamás Pozman, János Bognár, Tamás Szabó and Zsófia Keresztes, Materials, 16 (7), 2753 (2023).
2. Thien Vuong Nguyen, Xuan Hien Le, Phi Hung Dao, Christian Decker, Phuong Nguyen-Tri Polymer Degradation and Stability, 128, 65-76. (2016).
3. Nguyễn Văn Vinh, Hà Hữu Sơn, Lê Quốc Phẩm, Tạp chí Khoa học và công nghệ Nhiệt đới, 19, 11, 63-71 (2019).
4. Ahmad Ghasemi-Kahrizsangi, Jaber Neshati, Homeira Shariatpanahi, and Esmaeil Akbarinezhad, Progress in Organic Coatings, 85, 199 – 207 (2015).
5. Lijuan Zhu, Chun Feng, and Yaqiong Cao., Applied Surface Science, 493, 889 - 896, (2019).

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VẬT LIỆU Pd-Sn BẰNG PHƯƠNG PHÁP THỦY NHIỆT

Phan Thị Hồng Hướng, Đỗ Văn Kiệm, Lê Đức Tâm, Nguyễn Thị Thùy Trinh, Lê Mạnh Tú, Đinh Thị Hinh*

Nhóm nghiên cứu Điện hóa Ứng dụng (AEC Lab), Khoa Khoa học và Kỹ thuật Vật liệu, Đại học Phenikaa, Đường Nguyễn Trác, Dương Nội, Hà Nội

*Email: hinh.dinhthi@phenikaa-uni.edu.vn

Tóm tắt:

Hiện nay, phản ứng tách nước đóng vai trò nền tảng cho nhiều công nghệ chuyển hóa năng lượng như điện phân nước và pin nhiên liệu. Quá trình tách nước đòi hỏi chất xúc tác hiệu suất cao để giảm năng lượng hoạt hóa, cải thiện tốc độ phản ứng và tính ổn định trong điều kiện vận hành khắc nghiệt. Trong số các chất xúc tác, palladium (Pd) là một ứng cử viên tuyệt vời do có hoạt tính xúc tác cao. Tuy nhiên, Pd là kim loại quý có giá thành cao. Vì thế, việc kết hợp Pd với các nguyên tố khác như thiếc (Sn) nhằm tạo ra hợp kim nhị nguyên Pd-Sn là một chiến lược hiệu quả nhằm giảm chi phí sản xuất và có thể cải thiện hiệu suất xúc tác. Bên cạnh đó, phương pháp thủy nhiệt là một kĩ thuật tổng hợp vật liệu phổ biến, tạo điều kiện thuận lợi cho sự kết tinh và phát triển cấu trúc tinh thể mà vốn khó đạt được trong điều kiện thường nhờ khả năng kiểm soát tốt hình thái, kích thước hạt và thành phần hóa học của sản phẩm tạo thành. Do đó, nghiên cứu này tập trung vào việc tổng hợp và khảo sát đặc tính của vật liệu Pd-Sn bằng phương pháp thủy nhiệt, định hướng ứng dụng làm chất xúc tác cho phản ứng tách nước. Nghiên cứu không chỉ góp phần làm rõ vai trò của Sn trong việc điều chỉnh tính chất xúc tác của Pd mà còn mở ra hướng phát triển các hệ xúc tác hiệu quả và kinh tế hơn cho công nghệ năng lượng tái tạo trong tương lai.

Từ khóa: Pd-Sn, thủy nhiệt, hợp kim, xúc tác, phản ứng tách nước.

GIỚI THIỆU

Hợp kim paladi - thiếc (Pd-Sn) là một trong những hệ xúc tác nhị nguyên nhận được sự quan tâm đặc biệt trong lĩnh vực xúc tác dị thể, điện hóa và công nghệ năng lượng sạch. Sự kết hợp giữa paladi (Pd) - một kim loại quý nổi bật với hoạt tính xúc tác cao và thiếc (Sn) - một kim loại phổ biến với đặc tính điều chỉnh cấu trúc điện tử và bề mặt, đã mở ra hướng đi mới trong việc phát triển các chất xúc tác hiệu quả, ổn định và kinh tế hơn [1]. Trong khi Pd từ lâu đã được biết đến là trung tâm xúc tác hiệu quả cho các phản ứng như hydro hóa, oxy hóa, tách hydro và phản ứng khử điện hóa, thì các hạn chế như giá thành cao, hiện tượng ngộ độc xúc tác (đặc biệt do hấp phụ CO) và giảm độ bền sau thời gian dài sử dụng là những trở ngại lớn cho việc ứng dụng rộng rãi Pd nguyên chất trong công nghiệp [2].

Việc pha tạp thiếc (Sn) vào mạng tinh thể của Pd để tạo thành hệ hợp kim Pd-Sn đã chứng minh là một giải pháp hiệu quả giúp tăng cường hoạt tính xúc tác, cải thiện độ chọn lọc, và nâng cao độ ổn định điện hóa. Ở cấp độ nguyên tử, thiếc không chỉ đóng vai trò như một nguyên tố pha tạp đơn thuần, mà còn có ảnh hưởng sâu sắc đến cấu trúc tinh thể, mật độ điện tử và các trạng thái hấp phụ bề mặt. Các nghiên cứu bằng mô phỏng lý thuyết và phổ điện tử cho thấy, khi Sn được pha vào mạng Pd, mật độ trạng thái điện tử (density of states - DOS) của bề mặt xúc tác thay đổi rõ rệt, làm giảm khả năng hấp phụ mạnh các chất trung gian gây ngộ độc như CO, đồng thời điều chỉnh lại mức năng lượng của trạng thái chuyển tiếp trong phản ứng điện hóa, từ đó giảm năng lượng hoạt hóa tổng thể của hệ [3].

Trong các phản ứng như oxit hóa ethanol trong pin nhiên liệu, hệ Pd-Sn cho thấy hoạt tính cao hơn Pd đơn kim, đồng thời duy trì được cường độ dòng ổn định hơn qua thời gian dài thử nghiệm [4]. Bên cạnh đó, hệ Pd-Sn cũng được chứng minh hiệu quả trong các quá trình như hydro hóa chọn lọc acetylene, oxy hóa CO, và đặc biệt là phản ứng tách nước (water splitting) điện hóa - phản ứng có vai trò then chốt trong sản xuất hydro xanh và lưu trữ năng lượng tái tạo. Trong phản ứng điện phân nước, xúc tác Pd-Sn không chỉ giảm quá thế (overpotential, η) mà còn cho thấy khả năng chống phân hủy trong môi trường kiềm và axit tốt hơn so với Pd nguyên chất. Đây là yếu tố đặc biệt quan trọng đối với tính bền lâu dài trong các thiết bị điện phân hoặc tế bào nhiên liệu.

Về mặt kinh tế và định hướng bền vững, thiếc là một kim loại có trữ lượng tự nhiên dồi dào, giá

thành thấp, và ít gây hại môi trường, do đó việc sử dụng Sn thay thế một phần cho Pd là giải pháp lý tưởng nhằm giảm chi phí chế tạo vật liệu, đồng thời duy trì hiệu suất xúc tác mong muốn. Điều này mở ra triển vọng cho việc quy mô hóa công nghệ, phát triển các hệ xúc tác thế hệ mới thân thiện với môi trường và phù hợp cho các ứng dụng năng lượng sạch trong tương lai.

Ngoài các đặc điểm đã nêu, hệ Pd-Sn còn cho thấy tiềm năng trong việc tích hợp với các chất mang như graphene, carbon nanotube, TiO_2 hoặc các oxit dẫn điện nhằm tăng diện tích bề mặt hoạt động, phân tán hạt nano tốt hơn và cải thiện độ ổn định trong thời gian vận hành lâu dài [5].

Do đó, bài báo này tập trung nghiên cứu quá trình chế tạo vật liệu Pd-Sn bằng phương pháp thủy nhiệt, một phương pháp đơn giản, rẻ tiền và tương đối "xanh" [6].

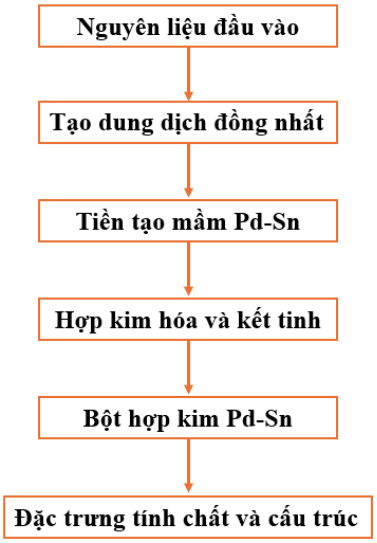
THỰC NGHIỆM

Đối tượng nghiên cứu chính của bài viết này là hợp kim Pd-Sn được chế tạo bằng phương pháp thủy nhiệt. Sơ đồ quy trình chế tạo hợp kim được thể hiện như trên hình 1.

Nguyên liệu đầu vào của nghiên cứu này các hóa chất có độ sạch cao như $PdCl_2$, $SnCl_2.2H_2O$, KOH và $NaBH_4$. Đầu tiên, các muối $PdCl_2$ và $SnCl_2.2H_2O$ được hòa tan với lỉ lệ 1:1 trong nước cất. Sau đó, nhỏ từ từ dung dịch KOH có nồng độ 1 M vào dung dịch để duy trì pH trong khoảng 11,5 tới 12,5. Tiếp theo, nhỏ giọt $NaBH_4$ nồng độ 0,1 M từ từ vào dung dịch. Trong quá trình nhỏ, tiếp tục duy trì độ pH của dung dịch như trước đó và kết hợp với khuấy nhanh ở tốc độ 600 vòng/phút. Lúc này, dung dịch chuyển màu đậm trong vài phút, đây là dấu hiệu hình thành hạt kim loại. Tiếp tục duy trì tốc độ khuấy như trên trong 30 phút sau đó để đảm bảo toàn bộ phản ứng khử đã hoàn tất.

Để quá trình hợp kim hóa diễn ra thuận lợi, toàn bộ dung dịch sau khử được đưa vào máy thủy nhiệt và gia nhiệt ở 180 ^oC trong 6 giờ. Sau quá trình thủy nhiệt, dung dịch được tiến hành lọc, rửa và sấy khô ở nhiệt độ 70 ^oC trong 12 giờ. Hỗn hợp bột sau sấy được nghiền mịn trước khi tiến hành các phép đo đạc tiếp theo.

Các phương pháp phân tích nhiễu xạ tia X (XRD, EMPYREAN, Malvern Panalytical), hiển vi điện tử quét (SEM, Apreo 2S HiVac, ThermoFisher Scientific) và phổ tán xạ năng lượng tia X (EDS, Apreo 2S HiVac, ThermoFisher Scientific) được thực hiện để khảo sát cấu trúc tinh thể, hình thái bề mặt và thành phần hóa học sơ bộ của mẫu bột đã chế tạo được.

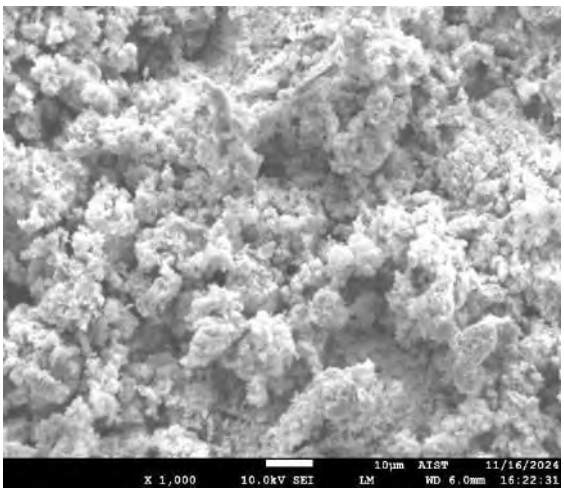


Hình 1: Quy trình chế tạo hợp kim Pd-Sn bằng phương pháp thủy nhiệt

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

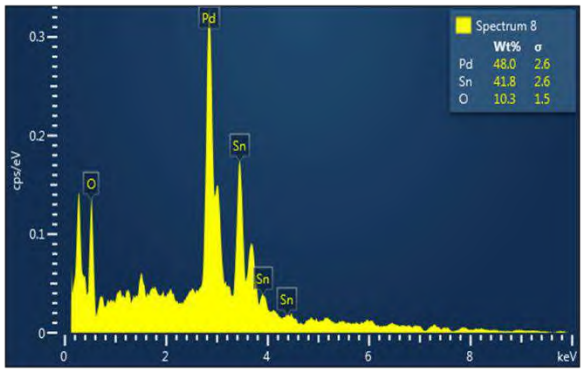
Hình thái bề mặt của hợp kim Pd-Sn chế tạo bằng phương pháp thủy nhiệt được thể hiện trên Hình 2. Hình ảnh SEM của mẫu hợp kim Pd-Sn cho thấy các hạt có kích thước tương đối nhỏ mịn, phân bố đồng đều, hình thành mạng cấu trúc xốp với nhiều khoảng trống và rãnh nhỏ giữa các cụm hạt. Kết quả gợi ý khả năng tương tác hóa học hiệu quả giữa hai nguyên tố Pd và Sn trong điều kiện phản ứng, dẫn đến việc kiểm soát tốt quá trình phát triển hạt. Cấu trúc xốp ở vật liệu Pd-Sn cho thấy tiềm năng gia tăng đáng kể diện tích bề mặt tiếp xúc - yếu tố có ý nghĩa quan trọng trong các ứng dụng xúc tác hoặc điện hóa về sau [7].

Thành phần các nguyên tố trong hợp kim Pd-Sn chế tạo bằng phương pháp thủy nhiệt được xác định thông qua phổ tán xạ năng lượng tia X (EDS). Kết quả phân tích phổ EDS từ Hình 3 cho thấy thành phần chính của mẫu là hợp kim hoặc pha Pd và Sn, kèm theo một lượng đáng kể oxy. Hàm lượng các nguyên tố chính trong mẫu lần lượt là 48,0 wt.% palladium (Pd), 41,8 wt.% thiếc (Sn) và và 10,.3 wt.% oxy (O) với sai số phân tích từ 1,5 tới 2,6 wt.%.



Hình 2: Ảnh SEM của hợp kim Pd-Sn

Các đỉnh Pd xuất hiện mạnh ở khoảng 2,8 keV, chiếm cường độ cao nhất, chứng tỏ hàm lượng Pd trong mẫu lớn. Đỉnh Sn xuất hiện ở khoảng 3,4 keV và một vài đỉnh nhỏ ở khoảng 3,9 keV, cho thấy sự có mặt đáng kể của Sn. Các đỉnh O nhỏ hơn, nằm ở vùng năng lượng thấp ~0,5 keV, chứng tỏ có tồn tại các liên kết với oxy hoặc sự xuất hiện của oxy ở trên bề mặt mẫu.

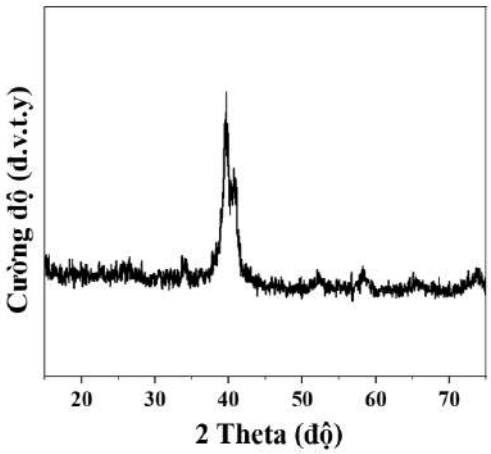


Hình 3: Phổ EDS của hợp kim Pd-Sn

Sự hiện diện với hàm lượng cao và tương đối cân bằng giữa Pd và Sn (tỉ lệ khối lượng của Pd:Sn là 1,15:1) khẳng định quá trình đồng kết tủa hoặc hợp kim hóa giữa hai kim loại đã diễn ra hiệu quả. Đây là yếu tố quan trọng để tạo ra vật liệu có cấu trúc hợp kim ổn định, đóng vai trò nền tảng cho các tính chất xúc tác mong muốn trong nghiên cứu tiếp theo. Tín hiệu oxy xuất hiện ở mức vừa phải có thể xuất phát từ lớp oxy hóa bề mặt nhẹ do tiếp xúc với môi trường không khí sau khi tổng hợp, và không ảnh hưởng tiêu cực đến tính chất của vật liệu [8].

Từ kết quả phổ EDS thu được, có thể kết luận rằng vật liệu Pd-Sn đã được chế tạo thành công, đạt độ tinh khiết và tỷ lệ thành phần mong muốn, sẵn sàng cho các khảo sát tính chất tiếp theo như cấu trúc tinh thể và hoạt tính điện hóa.

Giản đồ nhiễu xạ tia X trên hình 4 thể hiện cấu trúc tinh thể của hợp kim Pd-Sn. Kết quả cho thấy sự xuất hiện của một đỉnh mạnh, hẹp ở góc 2θ ở ~40^o, chứng tỏ mẫu hợp kim có kích thước hạt nhỏ và có ưu thế kết tinh có định hướng theo một mặt mạng nhất định. Vị trí đỉnh nhiễu xạ tại góc ~40^o, nằm gần vị trí mặt (111) trong cấu trúc lập phương tâm mặt của kim loại Pd (40,1^o) [9]. Hiện tượng này có thể do sự xâm nhập của nguyên tử Sn vào mạng tinh thể Pd, gây nên hiện tượng giãn mạng do bán kính nguyên tử của Sn lớn hơn của Pd [10]. Điều đó chứng tỏ sự hình thành hợp kim Pd-Sn giàu Pd, kết tinh chủ yếu theo mặt (111).



Hình 4: Giản đồ XRD của hợp kim Pd-Sn.

KẾT LUẬN

Vật liệu hợp kim Pd-Sn đã được chế tạo thành công bằng phương pháp thủy nhiệt. Quá trình tổng hợp hợp kim là đơn giản, rẻ tiền và dễ kiểm soát. Hợp kim Pd-Sn chế tạo được có kích thước hạt nhỏ mịn, phân bố đồng đều. Vật liệu có cấu trúc tinh thể tốt và độ tinh khiết cao. Sự hòa tan của Sn vào mạng nền Pd tạo ra sự dịch chuyển nhỏ trong đỉnh nhiễu xạ xong vẫn đảm bảo cấu trúc đồng nhất của vật liệu. Đặc biệt hơn, cấu trúc xốp của vật liệu hợp kim Pd-Sn với kích thước hạt nhỏ mịnh chính là tiền đề quan trọng cho các nghiên cứu tiếp theo về hiệu quả xúc tác của hợp kim Pd-Sn trong các phản ứng tách nước.

Lời cảm ơn: Nghiên cứu này được tài trợ bởi Trường Đại học Phenikaa cho Đề tài mã số PU2025-1-A-07.

Tài liệu tham khảo

1. S.D. Cramer, B. S. Covino, Corrosion: Materials, ASM International, Ohio, 177-194 (2018).
2. P. Albers, J. Pietsch, S. F. Parker, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 173, 275-286 (2001).
3. M.M. Adam, A. Zhu, L. Ning, M. Deng, Q. Zhang, Q. Liu, International Journal of Hydrogen Energy, 44, 20368-20378 (2019).
4. H. Mao, L. Wang, P. Zhu, Q. Xu, Q. Li, International Journal of Hydrogen Energy, 39, 17583-17588 (2014).
5. R.M. Mironenko, O.B. Belskaya, T.I. Gulyaeva, M.V. Trenikhin, V.A. Likholobov, Catalysis Communications, 114, 46-50 (2018).
6. H. Hayashi, Y. Hakuta, Materials (Basel), 3, 3794-3817 (2010).
7. T. Wu, M. -Y. Han, Zhichuan, J. Xu, ACS Nano, 16, 8531-8539 (2022).
8. D. Bhalothia, A. Beniwal, Y. -W. Wu, A. Hu, A. Bagaria, T. -Y. Chen, Journal of Alloys and Compounds, 1014, 178583 (2025).
9. G.K. Reddy, C. Ling, T.C. Peck, H. Jia, RSC Advances, 7, 19645-19655 (2017).
10. R.D. Shannon, Acta Crystallographica Section A, 32, 751-767 (1976).

ẢNH HƯỞNG CHẾ ĐỘ ĐO XRF ĐẾN PHÂN TÍCH ĐỊNH LƯỢNG Zn, Ni TRONG DUNG DỊCH MẠ HỢP KIM

Nguyễn Như Đương[1], Lê Quang Huy[1], Nguyễn Thế Long[1], Nguyễn Thế Quỳnh[1], Nguyễn Thị Thoa[2], Trương Thị Nam[1,*]

[1]Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, Số 18 Hoàng Quốc Việt, Nghĩa Đô, Hà Nội
[2]Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội, Số 298 Cầu Diễn, Tây Tựu, Hà Nội

*Email: namtruong1208@gmail.com

Tóm tắt:

Nghiên cứu đánh giá ảnh hưởng của các chế độ đo trên thiết bị phổ kế huỳnh quang tia X phân tách theo năng lượng (ED-XRF) đến khả năng phân tích định lượng Zn và Ni trong dung dịch mạ hợp kim Zn-Ni, với tổng hàm lượng kim loại cố định 50 g/L. Các mẫu được pha theo tỉ lệ Ni^{2+}:Zn^{2+} là 15:35, 20:30, 25:25, 30:20 và 35:15 (g/L), với KCl = 120 g/L và NH_4Cl = 60,27 g/L. Thiết bị được vận hành với các tổ hợp điện áp (20-40 kV), dòng điện (15-30 μA), đường kính ống chuẩn trực và thời gian đo (15-30 giây). Ở chế độ tối ưu, đường chuẩn đạt $R^2 > 0,998$. Số xung thu được thay đổi theo chế độ đo, ảnh hưởng đến độ nhạy và chính xác. Giới hạn phát hiện (LOD) đạt 0,015 g/L (Zn) và 0,020 g/L (Ni); giới hạn định lượng (LOQ) lần lượt là 0,045 g/L và 0,060 g/L. Phương pháp đạt độ lặp lại tốt với RSD < 2,5 % và độ tái lặp < 4 %. Sai số so với chuẩn độ thể tích nhỏ hơn ±5 %. Kết luận, lựa chọn chế độ đo phù hợp giúp nâng cao độ chính xác và hiệu quả ứng dụng ED-XRF trong kiểm soát chất lượng dung dịch mạ điện.

Từ khóa: Mạ hợp kim, ăn mòn và bảo vệ kim loại, phổ kế huỳnh quang tia X (XRF).

GIỚI THIỆU

Mạ hợp kim Zn-Ni được ứng dụng rộng rãi trong công nghiệp nhờ khả năng chống ăn mòn vượt trội so với mạ kẽm thuần, đặc biệt khi lớp phủ chứa 10-15 % Ni [1, 2]. Việc kiểm soát chính xác nồng độ Zn^{2+} và Ni^{2+} trong dung dịch mạ là yếu tố then chốt để đảm bảo chất lượng lớp phủ và tuổi thọ sản phẩm [3]. Các phương pháp phân tích truyền thống như chuẩn độ thể tích, quang phổ hấp thụ nguyên tử (AAS) và quang phổ phát xạ plasma cảm ứng (ICP-OES) có độ nhạy cao nhưng yêu cầu xử lý mẫu phức tạp, chi phí vận hành lớn và khó áp dụng cho giám sát trực tuyến [4]. Trong khi đó, phổ kế huỳnh quang tia X (XRF), cho phép phân tích nhanh, không phá hủy và đã chứng minh hiệu quả trong nhiều lĩnh vực như luyện kim, vật liệu phủ, môi trường và kiểm soát dung dịch mạ [5-7].

Các nghiên cứu gần đây cho thấy phổ huỳnh quang tia X (XRF) có thể xác định chính xác nồng độ Zn và Ni trong dung dịch mạ, với sai số nhỏ hơn ±5 % so với chuẩn độ và độ lặp lại tốt (RSD < 3 %) [8, 9]. Tuy nhiên, độ nhạy và độ chính xác của phép đo phụ thuộc đáng kể vào các điều kiện vận hành như điện áp, dòng điện, đường kính ống chuẩn trực và thời gian đo [10]. Hiện vẫn còn ít nghiên cứu đánh giá có hệ thống ảnh hưởng của các thông số này đến khả năng định lượng Zn-Ni trong dung dịch mạ. Do đó, nghiên cứu này nhằm khảo sát ảnh hưởng của các chế độ đo đến khả năng định lượng Zn và Ni bằng phổ kế huỳnh quang tia X (XRF), từ đó đề xuất chế độ vận hành tối ưu phục vụ kiểm soát chất lượng dung dịch mạ hợp kim Zn-Ni.

THỰC NGHIỆM

a) Hóa chất và dung dịch chuẩn: Các dung dịch chuẩn được pha từ muối $ZnCl_2$ và $NiCl_2.6H_2O$ (độ tinh khiết phân tích, Merck). Tổng nồng độ kim loại được giữ cố định ở mức 50 g/L, với các tỉ lệ Ni^{2+}:Zn^{2+} lần lượt là 15:35, 20:30, 25:25, 30:20 và 35:15 (g/L). Thành phần nền gồm KCl: 120 g/L và NH_4Cl: 60,27 g/L, được chuẩn bị trong nước cất hai lần.

b) Thiết bị phân tích: Phép đo được thực hiện trên thiết bị phổ kế huỳnh quang tia X phân tách theo năng lượng (ED-XRF) sử dụng ống phát tia X (X-Ray tube) có bia làm bằng vàng (Au) và đầu thu tia X loại Silicon drift detector (Fast SDD) diện tích hoạt động 25 mm^2, độ phân giải năng lượng tốt hơn cả ở 130 eV. Mẫu dung dịch được chứa trong cốc có thân và nắp đậy làm bằng nhựa polypropylene, đáy là màng Mylar chiều dày 4 μm.

c) Các chế độ đo được khảo sát bao gồm: Điện áp ống phát tia X (20-40 kV), dòng điện (15-30 μA), đường kính ống chuẩn trực thay đổi và thời gian đo (15-30 giây).

d) Quy trình phân tích: Mỗi mẫu được đo lặp lại 3 lần độc lập để lấy giá trị trung bình. Cường độ đỉnh đặc trưng K_α của Zn và Ni được xử lý bằng phần mềm tích hợp của thiết bị. Đường chuẩn được xây dựng từ bộ dung dịch chuẩn nói trên bằng phương pháp hồi quy tuyến tính.

e) Giới hạn phát hiện và độ chính xác: Giới hạn phát hiện (LOD) và giới hạn định lượng (LOQ) được tính theo 3σ và 10σ của tín hiệu nền. Kết quả đo bằng ED-XRF được so sánh với phương pháp chuẩn độ thể tích để kiểm tra độ chính xác.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

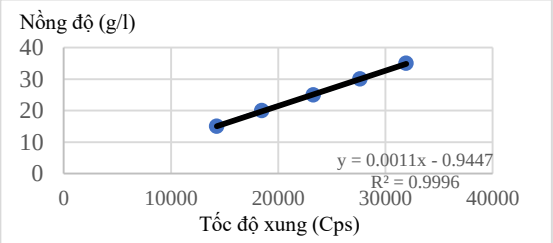
Các kết quả thực nghiệm cho thấy chế độ đo của phổ kế huỳnh quang tia X phân tách theo năng lượng, bao gồm đường kính ống chuẩn trực (L), điện áp ống phát tia X (HV), cường độ dòng điện (I) và thời gian đo (T) có ảnh hưởng đáng kể đến độ tin cậy của kết quả phân tích Zn^{2+} và Ni^{2+} trong dung dịch mạ, cụ thể:

Ảnh hưởng của đường kính ống chuẩn trực

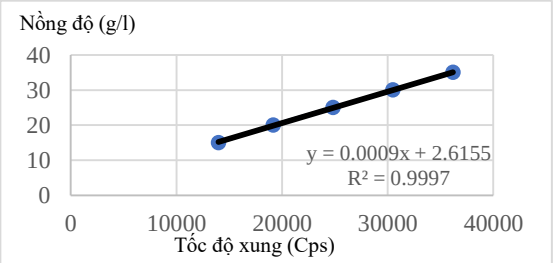
Collimator quyết định diện tích vùng chiếu của chùm tia X lên mẫu, từ đó ảnh hưởng đến cường độ tín hiệu thu được và độ nhiễu nền. Để khảo sát ảnh hưởng của thông số này, nghiên cứu đã tiến hành so sánh hai chế độ collimator với đường kính 1,5 mm (L15) và 3,0 mm (L30). Kết quả xây dựng đường chuẩn cho Ni^{2+} và Zn^{2+} trong hai trường hợp được thể hiện trên Hình 1-4.

Kết quả Hình 1-4 cho thấy: Khi cố định điện áp 25 kV và dòng 15 µA, đo với L15 (đường kính 1,5 mm) cho phổ có cường độ tập trung và độ nhạy cao hơn so với L30 (3,0 mm). Tuy nhiên, ở một số mẫu có hàm lượng Ni thấp, kết quả với L15 dao động lớn hơn do ảnh hưởng nhiễu nền. Vì vậy, lựa chọn ống chuẩn trực phụ thuộc vào nồng độ phân tích và mục tiêu ưu tiên độ nhạy hay độ ổn định.

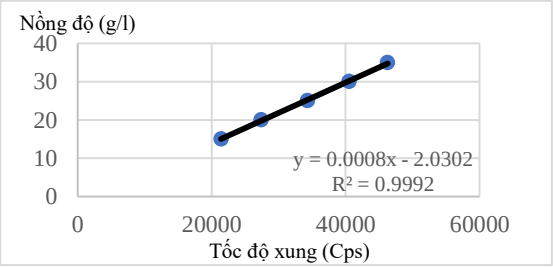
Khi sử dụng ống chuẩn trực L15, tín hiệu thu được có độ nhạy cao và hệ số tuyến tính $R^2 > 0,995$, phù hợp cho mẫu có nồng độ kim loại thấp. Tuy nhiên, độ dao động tín hiệu lớn hơn do diện tích chiếu nhỏ. Ngược lại, với ống chuẩn trực L30 cho tín hiệu ổn định hơn, sai số ngẫu nhiên nhỏ nhưng độ nhạy giảm, R^2 chỉ đạt 0,987-0,992. Như vậy, L15 thích hợp cho phân tích mẫu loãng cần độ nhạy cao, trong khi L30 phù hợp với mẫu trung bình - cao, ưu tiên độ ổn định.



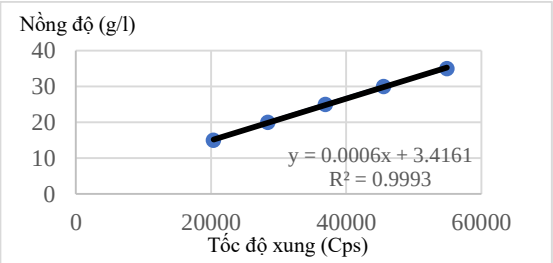
Hình 1: Đường chuẩn Ni^{2+} (L15)



Hình 2: Đường chuẩn Zn^{2+}(*L15*)



Hình 3: Đường chuẩn Ni^{2+} (L30)



Hình 4: Đường chuẩn Zn^{2+} (L30)

Ảnh hưởng của điện áp ống phát tia X

Trong khảo sát này, điện áp của ống phát tia X (HV) được thay đổi từ 20-40 kV, dòng được giữ cố định ở 15 µA. Kết quả Bảng 1 cho thấy ảnh hưởng của điện áp điều khiển ống phát tia X đến độ tin cậy của phép đo; hệ số tuyến tính R^2 của Zn và Ni được cải thiện đáng kể (từ khoảng 0,986 lên gần 0,998). Ở HV thấp (20-25 kV), năng lượng phát ra chưa đủ mạnh để kích thích hiệu quả các nguyên tử trong mẫu, dẫn đến tín hiệu yếu, nhiễu nền lớn và đường

chuẩn kém tuyến tính. Khi HV tăng lên (30-35 kV), tín hiệu trở nên ổn định hơn, tỷ lệ tín hiệu/nền được cải thiện rõ rệt, R^2 đạt trên 0,993, cho thấy độ tin cậy được nâng cao. Tại HV = 40 kV, đường chuẩn của cả Zn và Ni đều đạt $R^2 > 0,997$, chứng tỏ mối quan hệ tuyến tính rất tốt giữa nồng độ và cường độ tín hiệu.

Bảng 1: Ảnh hưởng của điện áp ống phát tia X đến độ tin cậy của kết quả phân tích

HV (kV)	R^2 (Zn)	R^2 (Ni)	Đánh giá
20	0,987	0,986	Độ tin cậy thấp
25	0,990	0,991	Trung bình
30	0,993	0,994	Khá
35	0,995	0,996	Cao
40	0,997	0,998	Rất cao

Như vậy, có thể khẳng định rằng việc điều chỉnh HV có vai trò quyết định đến chất lượng kết quả phân tích bằng XRF. Mức HV tối ưu khoảng 35-40 kV là phù hợp, vừa đảm bảo độ nhạy và độ chính xác, vừa duy trì độ ổn định và lặp lại của phép đo.

Ảnh hưởng của dòng điện ống phát tia X

Bảng 2: Ảnh hưởng của dòng điện ống phát tia X đến độ tin cậy của kết quả phân tích

Dòng điện (µA)	R^2 (Zn)	R^2 (Ni)	Đánh giá
15	0,991	0,993	Độ tin cậy trung bình
30	0,996	0,997	Độ tin cậy cao

Ảnh hưởng của thời gian đo

Thời gian đo là một trong những thông số quan trọng của phép phân tích XRF, vì nó quyết định số lượng photon thu được tại detector. Thời gian đo ngắn giúp tăng tốc độ phân tích nhưng có thể làm tăng nhiễu thống kê, trong khi thời gian đo dài giúp cải thiện độ chính xác nhưng giảm hiệu suất phân tích mẫu hàng loạt. Để đánh giá ảnh hưởng của thông số này, nghiên cứu đã tiến hành so sánh hai khoảng thời gian đo 15 giây và 30 giây. Kết quả được trình bày trong Bảng 3.

Kết quả Bảng 3 cho thấy khi thời gian đo mẫu ngắn (T = 15 s), tín hiệu thu được còn dao động lớn, đường chuẩn Zn và Ni chưa thật sự tuyến tính (R^2 chỉ đạt 0,988), đồng thời độ lặp lại còn hạn chế. Khi tăng thời gian đo lên 30 s, cường độ tín hiệu ổn định hơn, tỷ lệ tín hiệu/nền cải thiện rõ rệt, hệ số tương quan R^2 tăng lên > 0,996, sai số giảm xuống dưới 2,5 %. Điều này chứng tỏ rằng việc kéo dài thời gian đo giúp tăng số lượng photon ghi nhận, từ đó giảm nhiễu thống kê và nâng cao độ tin cậy của phép phân tích. Tuy nhiên, nếu thời gian đo quá dài sẽ làm giảm hiệu suất phân tích mẫu hàng loạt. Do đó, thời gian đo 30 s được coi là tối ưu, đạt sự cân bằng giữa độ chính xác và hiệu quả phân tích.

Bảng 3: Ảnh hưởng của thời gian đo đến độ tin cậy kết quả phân tích

Thời gian đo (s)	R^2(Zn)	R^2 (Ni)	RSD Zn %)	RSD Ni (%)
15	0,988	0,992	3,8	3,5
30	0,996	0,997	2,1	2,3

Độ lặp lại và tái lặp

Bảng 4: Ảnh hưởng của các chế độ đo đến độ lặp lại và độ tin cậy kết quả phân tích Zn và Ni.

Chế độ đo	R^2 (Zn)	R^2 (Ni)	RSD Zn (%)	RSD Ni (%)	Đánh giá độ tin cậy
L30-HV20-I15-T15	0,983	0,986	5,2	4,7	Thấp
L30-HV20-I15-T30	0,992	0,993	3,9	3,5	Trung bình
L15-HV20-I30-T15	0,991	0,993	3,1	2,9	Khá
L15-HV20-I30-T30	0,996	0,997	1,8	2,1	Rất cao

Độ lặp lại (repeatability) và độ tái lặp (reproducibility) là những chỉ tiêu quan trọng để đánh giá độ tin cậy của một phương pháp phân tích. Trong phân tích XRF, cùng một mẫu có thể cho kết quả khác nhau nếu điều kiện đo thay đổi hoặc phép đo được thực hiện ở các thời điểm khác nhau. Do đó, việc kiểm tra độ lặp lại và tái lặp cho phép xác định mức độ ổn định của phương pháp và khả năng áp dụng trong thực tiễn. Kết quả đánh giá được thể hiện trong Bảng 4.

Giới hạn phát hiện và giới hạn định lượng

Trong các phương pháp phân tích định lượng, giới hạn phát hiện (LOD) và giới hạn định lượng (LOQ) là những thông số quan trọng để đánh giá độ nhạy và khả năng ứng dụng thực tế của kỹ thuật. Với dung dịch mạ Zn, Ni, việc xác định chính xác LOD và LOQ giúp đánh giá liệu ED-XRF có đủ khả năng phát hiện sự dao động nhỏ về nồng độ kim loại trong quá trình vận hành bể mạ hay không. Kết quả xác định LOD và LOQ của Zn và Ni trong nghiên cứu này được trình bày ở Bảng 5.

Bảng 5: Giới hạn phát hiện (LOD) và giới hạn định lượng (LOQ) của phương pháp ED-XRF đối với Zn và Ni

Nguyên tố	LOD (g/L)	LOQ (g/L)	Nhận xét
Zn	0,015	0,045	Độ nhạy cao, dễ phát hiện và định lượng ở nồng độ thấp
Ni	0,020	0,060	LOQ cao hơn Zn, nhưng vẫn phù hợp với dải nồng độ dung dịch mạ

Khi so sánh với AAS, vốn có độ nhạy cao hơn (Zn ≈ 0,005 g/L; Ni ≈ 0,008 g/L) [6], ED-XRF kém nhạy hơn nhưng ưu thế về sự đơn giản và thời gian đo. Trong khi đó, chuẩn độ chỉ phát hiện được ở nồng độ ≥ 0,1 g/L [8], thấp hơn nhiều về độ nhạy so với ED-XRF. Như vậy, ED-XRF vẫn đáp ứng tốt yêu cầu kiểm soát dung dịch mạ Zn-Ni, đồng thời đảm bảo tính nhanh chóng và thuận tiện trong vận hành.

KẾT LUẬN

Nghiên cứu này đã đánh giá ảnh hưởng của các chế độ đo trên thiết bị phổ huỳnh quang tia X phân tách theo năng lượng (ED-XRF) đến khả năng phân tích định lượng Zn và Ni trong dung dịch mạ hợp kim Zn-Ni. Kết quả cho thấy:

Đường chuẩn Zn và Ni có hệ số tương quan cao (R^2 > 0,998) ở điều kiện đo tối ưu.

Giới hạn phát hiện (LOD) đạt 0,015 g/L cho Zn và 0,020 g/L cho Ni, với giới hạn định lượng (LOQ) lần lượt là 0,045 g/L và 0,060 g/L.

Phương pháp có độ lặp lại tốt (RSD < 2,5 %) và độ tái lặp dưới 4 %.

Sai số so với chuẩn độ thể tích nhỏ hơn ±5 %, chứng minh độ chính xác cao.

Như vậy, việc lựa chọn chế độ đo phù hợp giúp nâng cao độ chính xác và độ nhạy của ED-XRF, khẳng định tiềm năng ứng dụng phương pháp này trong kiểm soát chất lượng dung dịch mạ hợp kim Zn-Ni cả trong phòng thí nghiệm và trong thực tiễn sản xuất.

Tài liệu tham khảo

1. D.V. Burliaev, O.A. Kozaderov, P. Volovitch, Condensed Matter and Interphases, 23, 1, 3-15 (2021).
2. Y. Zhu, G. Pan, L. Shao, G. Yang, X. Xu, J. Zhao, Y. Mao, Journal of Alloys and Compounds, 835, 155390 (2020).
3. L. Yi, S. Wang, R.J.K. Wood, Coatings, 14(9), 1119 (2024).
4. R.F.M.J. Figueiredo, J.M. Carretas, J.P. Leal, J.M. Sardinha, Journal of Analytical Science and Technology, 15, 29 (2024).
5. J. Kuniya, Technological Reports of Kansai University, 71(5), 363-370 (2020).
6. Horiba Scientific, "Fast, easy and safe control of Zn-Ni galvanization baths with MESA-50, a portable EDXRF spectrometer," Application Note (2021).
7. Hitachi High-Tech, Technical Blog, Dec. 2021.
8. K. Sanyal, B. Kanrar, S. Dhara, Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 36, 803-812 (2021).
9. A.G. Revenko, Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 193-194, 106454 (2022).
10. Z. Spolnik, K.N. Belikov, K. Van Meel, E. Adriaenssens, F. De Roeck, R. Van Grieken, Applied Spectroscopy, 59, 12, 1465-1469 (2005).

NGHIÊN CỨU ẢNH HƯỞNG CỦA MẬT ĐỘ DÒNG ĐIỆN ĐẾN ĐỘ BỀN b ĂN MÒN CỦA LỚP MẠ Zn - NANO Al_2O_3

Nguyễn Thị Thanh Hương[1,*], Mai Việt Hà[1], Lê Đức Bảo[1], Uông Văn Vỹ[1], Trương Thị Nam[1], Lê Bá Thắng[1], Lê Thị Ngọc Anh[2], Nguyễn Thị Thùy Linh[3], Nguyễn Tuấn Anh[4]

[1]Viện Khoa học Vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, Số 18 Hoàng Quốc Việt, Nghĩa Đô, Hà Nội
[2]Trường Đại học Sư phạm Hà Nội, Số 136 Xuân Thủy, Cầu Giấy, Hà Nội
[3]Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội, Số 298 đường Cầu Diễn, Tây Tựu, Hà Nội
[4]Sở Khoa học Công nghệ Hà Nội, 185 Giảng Võ, Ô Chợ Dừa, Hà Nội

*Email: ntthuong@ims.vast.ac.vn

Tóm tắt:

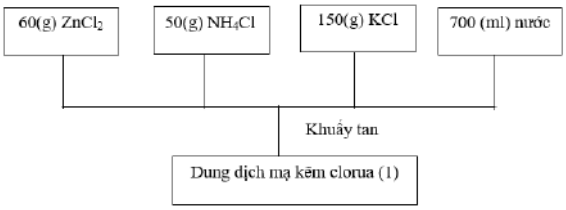
Bài báo sử dụng các phương pháp điện hóa, phun mù muối để đánh giá độ bền ăn mòn của lớp mạ Zn - nano Al_2O_3. Đưa thành công nano Al_2O_3 vào trong lớp mạ với kích thước dao động 100 nm với hàm lượng Al trong lớp mạ là 0,439 mg/L. Kết quả đo bằng AAS, hàm lượng kẽm trong dung dịch bóc lớp mạ là 7,283 mg/L. Các mẫu mạ ZnAl0; ZnAl0,3 và ZnAl0,3_PG sau khi mạ được tiến hành thử nghiệm phun mù muối theo tiêu chuẩn JIS H 8502. Lựa chọn được mật độ dòng thích hợp là 2 A/dm^2 để chế tạo lớp mạ ZnAl0,3_PG 2A. Lớp mạ ZnAl0,3_PG 2A có độ bền ăn mòn cao hơn so với lớp mạ lớp mạ ZnAl0 và ZnAl0,3 tương ứng với giá trị mật độ dòng ăn mòn của ZnAl0,3_PG có giá trị nhỏ nhất là 0,5 µA/cm^2. Mẫu ZnAl0,3_PG có độ bền thử nghiệm gia tốc phun mù muối cao nhất 408 giờ xuất hiện gỉ đỏ.

Từ khóa: Ăn mòn kim loại, phun muối, vật liệu nano, lớp mạ kẽm.

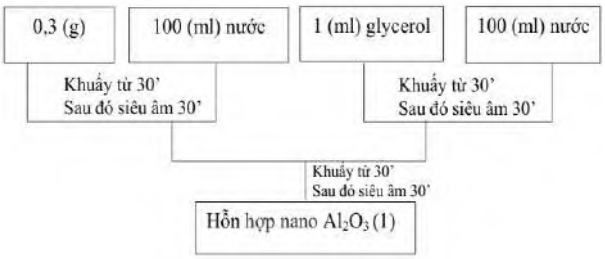
GIỚI THIỆU

Lớp mạ kẽm đóng vai trò thiết yếu trong việc bảo vệ chống ăn mòn cho thép [1]. Ước tính mỗi năm có hơn 40 triệu tấn thép được mạ kẽm trên toàn thế giới. Riêng tại các nước phương Tây, khoảng 37 % lượng kẽm được sản xuất ra được dùng để mạ bảo vệ kim loại, cho thấy tầm quan trọng của phương pháp này [2]. Để bảo vệ thép khỏi ăn mòn, người ta thường phủ lên bề mặt thép một lớp kẽm. Có rất nhiều phương pháp để thực hiện việc này, trong đó có thể kể đến sáu phương pháp phổ biến như: mạ nhúng nóng, mạ điện phân, phủ cơ học, tráng kẽm, phun phủ, và các lớp phủ chứa bột hoặc bông kẽm [3]. Do đó, mạ điện thường được ứng dụng cho các chi tiết nhỏ và vừa với yêu cầu về độ dày lớp mạ không quá lớn.

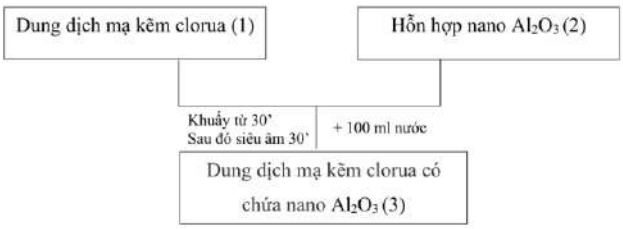
THỰC NGHIỆM



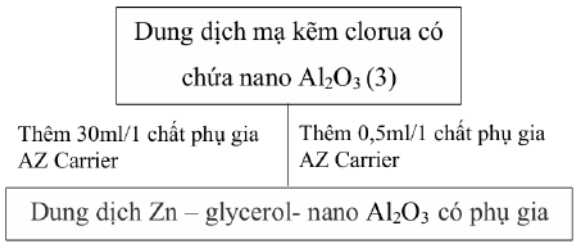
Hình 1: Sơ đồ chế tạo dung dịch mạ kẽm clorua



Hình 2: Sơ đồ chế tạo dung dịch chứa hỗn hợp nano Al_2O_3



Hình 3: Sơ đồ chế tạo dung dịch mạ kẽm clorua - nano Al_2O_3



Hình 4: Sơ đồ chế tạo dung dịch mạ kẽm clorua - nano Al_2O_3 có phụ gia

Chế tạo mẫu nghiên cứu: Mẫu thí nghiệm bằng thép cacbon thấp kích thước 50 mm × 50 mm được đánh bóng bằng giấy ráp cỡ 600. Các mẫu thép trước khi mạ được tẩy dầu, sau đó được tẩy gỉ hóa học trong dung dịch HCl 10 % thể tích nhiệt độ phòng, trong khoảng 2-5 phút.

Ký hiệu: ZnAl0,3_PG: Mẫu mạ trong dung dịch kẽm clorua có phụ gia và 0,3g/L nano Al_2O_3.

PG: Phụ gia.

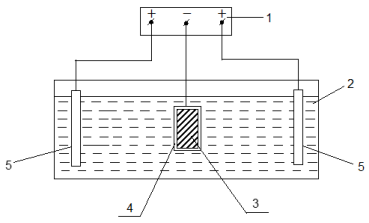
Mạ kẽm: Quy trình mạ kẽm cho các mẫu thép được tiến hành trong bể mạ kẽm clorua 1 L, thành phần dung dịch và chế độ làm việc được thể hiện ở Bảng 1.

Bảng 1: Bảng thành phần dung dịch và chế độ làm việc

Thông số	Nồng độ và điều kiện làm việc
$ZnCl_2$	60 g/L
NH_4Cl	50 g/ L
KCl	150 g L
Nano Al_2O_3	0,3 g/ L
Glycerol	1 ml/ L
AZ Carrier (phụ gia dẻo)	30 ml/ L
AZ Brige (phụ gia bóng)	0,5 m L / L
Anot kẽm	99,995 %
Nhiệt độ	Thường
Thời gian	30 phút

Quy trình công nghệ tạo lớp mạ

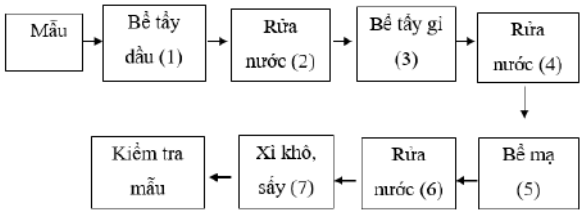
Vật mạ là các tấm thép cacbon có kích thước 50 mm × 50 mm đươc đánh bóng bằng giấy ráp đến cỡ 600. Trước khi mạ, các mẫu thép được tẩy dầu mỡ bằng dung dịch tẩy dầu chứa 60 g/L ở nhiệt độ 50-80 ^oC, trong thời gian 5-10 phút. Sau đó, mẫu thép được tẩy gỉ trong dung dịch HCl 10 % thể tích ở nhiệt độ phòng trong thời gian 2-5 phút.



(1) – Nguồn điện một chiều.
(2) – Bể chứa dung dịch mạ.
(3) – Catôt: là vật cần được mạ treo chính giữa.
(4) – Lớp mạ: bám lên bề mặt catôt.
(5) – Hai anôt Zn treo song song.

Hình 5: Sơ đồ thiết bị mạ điện

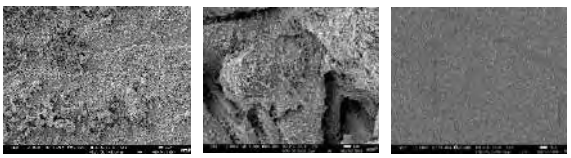
Sau khi mạ xong, mẫu mạ được rửa sạch trong dòng nước chảy để loại bỏ hết dung dịch mạ bám trên sản phẩm.



Hình 6: Sơ đồ công nghệ tạo mẫu mạ Zn - Glycerol - nano Al_2O_3

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Kết quả đo hình thái học bề mặt bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM)



ZnAl0 ZnAl0,3 ZnAl0,3_PG

Hình 7: Kết quả chụp SEM độ phóng đại x 5000 mẫu ZnAl0; ZnAl0,3; ZnAl0,3_PG ở 2A/dm^2

Mẫu ZnAl0,3_PG 2A bề mặt lớp mạ mịn và bóng, nano Al_2O_3 phân tán tốt tạo thành một lớp phủ đồng đều, góp phần cải thiện hình thái và độ mịn của lớp mạ. Hình ảnh SEM cho thấy mẫu ZnAl0,3_PG 2A có hình thái bề mặt tối ưu nhất cho thấy được vai trò của chất phụ gia cải thiện tính đồng nhất và chất lượng của lớp mạ.

Kết quả đo tán xạ năng lượng tia X

Bảng 2: Thành phần hóa học của mẫu mạ ZnAl0,3 ở 2 A/dm^2

Nguyên tố	Zn	O	Al	Tổng
Phần trăm	85,4	9,2	5,4	100,0

Phân tích phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX) của lớp mạ Zn - nano Al_2O_3 cho thấy sự hiện diện của các nguyên tố Zn, O và Al. Kết quả phân tích thành phần hóa học cho thấy với hàm lượng các nguyên tố kẽm và nhôm như vậy thì đã đưa thành công nano Al_2O_3 vào lớp mạ.

Kết quả đo ICP - MS và AAS

Kết quả phân tích bằng ICP-MS và AAS cung cấp bằng chứng rõ ràng hơn về sự hiện diện của nano Al_2O_3 trong lớp mạ kẽm, bổ sung cho kết quả EDX

ban đầu. Việc kết hợp nhiều phương pháp phân tích giúp nâng cao độ tin cậy của nghiên cứu và khẳng định sự thành công trong việc chế tạo lớp mạ Zn - nano Al_2O_3.

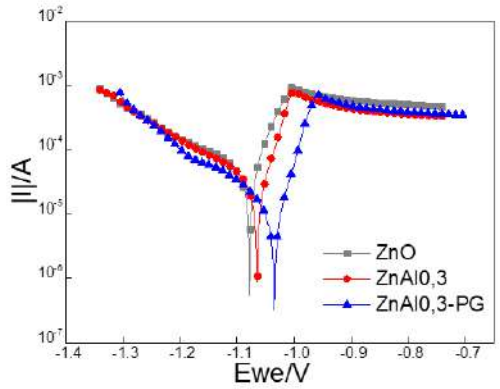
Bảng 3: Hàm lượng Al, Zn của dung dịch bóc lớp mạ ZnAl0,3_PG 2A

TT	Chỉ tiêu phân tích	Đơn vị	Kết quả	Phương pháp đo
1	Nhôm (Al)	mg/L	0,439	Đo bằng ICP - MS
2	Kẽm (Zn)	mg/L	7,283	Đo bằng AAS

Kết quả đo đường cong phân cực

Đường cong phân cực của các lớp mạ được đo trong dung dịch NaCl 3,5 % với tốc độ quét 2 mV/s.

Các lớp mạ ZnAl0; ZnAl0,3; ZnAl0,3_PG ở các mật độ dòng khác nhau có sự ảnh hưởng rõ rệt đến khả năng chống ăn mòn vật liệu và mật độ dòng điện 2A/dm^2 là mật độ dòng mà lớp mạ hiệu quả nhất giúp nâng cao khả năng chống ăn mòn cho vật liệu.



Hình 8: Đường cong phân cực các mẫu ZnAl0; ZnAl0,3 và ZnAl0,3_PG ở 2A/dm^2

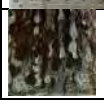
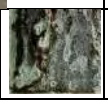
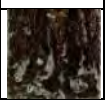
Kết quả thử nghiệm gia tốc phun muối

Các mẫu mạ ZnAl0; ZnAl0,3 và ZnAl0,3_PG sau khi mạ được tiến hành thử nghiệm phun mù muối theo tiêu chuẩn JIS H 8502. Mẫu thử nghiệm được đặt vào trong buồng kín có chứa môi trường sương mù được tạo ra và duy trì bằng cách phun ổn định liên tục dung dịch NaCl 5 % ở nhiệt độ 35 ^oC. Kết quả phun mù muối được trình bày trong các bảng.

Kết quả gia tốc phun muối mẫu ZnAl0 ở các mật độ dòng điện khác nhau

Sau 24 giờ, tất cả các mẫu chỉ có gỉ trắng. Sau 48 giờ, gỉ đỏ chỉ xuất hiện ở mẫu ZnAl0-2,5A. Đến 72 giờ, mẫu ZnAl0-1,5A và ZnAl0-3A cũng bắt đầu xuất hiện gỉ đỏ. Mẫu ZnAl0-1A xuất hiện gỉ đỏ, còn mẫu ZnAl0-2A vẫn chỉ có gỉ trắng. Đến 192 giờ, gỉ đỏ mới xuất hiện ở mẫu ZnAl0-2A. Kết quả này cho thấy ZnAl0-2A là mẫu có khả năng chống ăn mòn tốt nhất, với thời gian xuất hiện rỉ đỏ lâu nhất là 192 giờ.

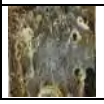
Bảng 4: Ảnh chụp mẫu ZnAl0 mạ ở các mật độ dòng điện sau các khoảng thời gian phun muối

MĐ DĐ / Thời gian	1A	1,5A	2A	2,5A	3A
0 giờ					
240 giờ					

Kết quả gia tốc phun muối mẫu ZnAl0,3 ở các mật độ dòng khác nhau

Qua thử nghiệm gia tốc phun muối, sau 48 giờ hai mẫu xuất hiện gỉ đỏ sớm nhất là ZnAl0,3-1A và ZnAl0,3-2A. Đến 168 giờ hai mẫu ZnAl0,3-2,5A và ZnAl0,3-3A cũng đã xuất hiện rỉ đỏ. Và phải sau 240 giờ thì mẫu ZnAl0,3-2A mới bắt đầu xuất hiện gỉ đỏ trên mẫu.

Bảng 5: Ảnh chụp các mẫu ZnAl0,3 mạ ở các mật độ dòng điện khác nhau sau các khoảng thời gian phun muối khác nhau

MĐ DĐ / Thời gian	1A	1,5A	2A	2,5A	3A
0 giờ					
312 giờ					

Cho thấy lớp mạ ZnAl0,3-2A có khả năng chống ăn mòn là tốt nhất, nên so với các mật độ dòng điện khác thì 2A/dm^2 là mật độ dòng tối ưu nhất hình thành được lớp phủ có khả năng chống ăn mòn tốt nhất là sau 240 giờ.

Kết quả gia tốc phun muối mẫu ZnAl0,3_PG ở các mật độ dòng khác nhau

Hình ảnh chụp mẫu là thời gian xuất hiện gỉ đỏ của các mẫu lớp mạ ZnAl0,3_PG ở các mật độ dòng

điện khác nhau sau các thời gian thử nghiệm gia tốc phun mù muối.

Bảng 6: Ảnh chụp mẫu ZnAl0,3_PG mạ ở các mật độ dòng điện sau các khoảng thời gian phun muối khác nhau

MĐ DĐ / Thời gian	1A	1,5A	2A	2,5A	3A
0 giờ					
480 giờ					

KẾT LUẬN

Đã đưa thành công nano Al_2O_3 vào trong lớp mạ với kích thước dao động 100 nm. Với hàm lượng Al trong lớp mạ là 0,439 mg.

Đã nghiên cứu ảnh hưởng của mật độ dòng điện từ 1A/dm^2 đến 3A/dm^2 và lựa chọn được mật độ dòng thích hợp là 2 A/dm^2 để chế tạo lớp mạ ZnAl0,3_PG 2A

Lớp mạ ZnAl0,3_PG 2A có độ bền ăn mòn cao hơn so với lớp mạ lớp mạ ZnAl0 và ZnAl0,3 tương ứng với giá trị mật độ dòng ăn mòn của ZnAl0,3_PG có giá trị nhỏ nhất là 0,5 µA/cm^2. Mẫu ZnAl0,3_PG có độ bền thử nghiệm gia tốc phun mù muối cao nhất 408 giờ xuất hiện gỉ đỏ. Kết đo điện hóa và thử nghiệm gia tốc phun muối đều cho kết quả tương đồng nhau.

Tài liệu tham khảo

1. Qi, Chunping & Li, Ziyou & Bi, Huichao & Dam-Johansen, Kim. Journal of Environmental Chemical Engineering, 13, 4, 117294 (2025).
2. F.C. Porter, A.M. Stoneman and R.G. Thilthorpe. Trans. IMF. 66, p. 28-36 (1988).
3. R. Tournier. Traitement de Surfaces, 115, (1972).

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VẬT LIỆU COMPOSITE PVA/GO LÀM LỚP PHỦ KIM LOẠI

Phan Xuân Thiện*, Nguyễn Thị Mai Hương, Lê Thị Thu Hương, Bạch Thành Sơn, Lê Thu Hương, Phan Thị Thủy

Trung tâm Vật lý ứng dụng và thiết bị khoa học, Viện Vật lý, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

*Email: pxthien1997@gmil.com

Tóm tắt:

Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã chế tạo các màng phủ composite dựa trên polyvinyl alcohol (PVA) và graphene oxide (GO) bằng phương pháp sơn phủ, nhằm đánh giá khả năng ứng dụng như lớp phủ bảo vệ bề mặt kim loại. GO là vật liệu 2D có khả năng chắn nước, dẫn nhiệt và tính cơ học tốt, trong khi PVA là polymer tan trong nước, có khả năng tạo màng và độ bám dính cao - khi kết hợp với nhau tạo nên hệ vật liệu màng phủ linh hoạt, đồng đều và có tiềm năng kháng ăn mòn. Dung dịch phủ được chuẩn bị từ PVA và GO được phủ lên bề mặt đế thép đã xử lý sạch, sau đó sấy khô ở các nhiệt độ khác nhau nhằm khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ đến tính chất màng.

Từ khóa: Graphene oxide, PVA, màng phủ, chống thấm.

GIỚI THIỆU

Polyvinyl alcohol (PVA) là một loại polyme tổng hợp không độc hại và hòa tan trong nước, có đặc tính tạo màng. PVA cũng được sử dụng làm lớp phủ chống ăn mòn vì nó hoạt động như một rào cản oxy cao và bám dính chặt vào bề mặt kim loại. Nó có thể làm giảm hiệu suất tạo ra bong bóng trong quá trình tạo màng phủ [1].

Vật liệu graphene bị oxy hóa, còn gọi là graphene oxit (GO) được biết là có chứa nhiều nhóm chức chứa oxy trên bề mặt như các nhóm chức =O, -OH, -O-O-,… với tỉ lệ các nguyên tử O và H khác nhau phụ thuộc điều kiện của phản ứng oxy hóa [2]. Các nhóm chức hình thành các gốc tự do sẽ dễ dàng tạo liên kết với kim loại. Do có các nhóm chức thân nước trên bề mặt, khả năng tương thích của GO khi phối hợp với các hợp chất khác là rất tốt cho thấy tiềm năng ứng dụng cao.

Bằng cách kết hợp GO với PVA, các nhóm chức oxy có trong GO tạo thành tương tác phân tử mạnh với PVA và tăng cường độ bền của lớp phủ. GO được sử dụng làm chất gia cường trong cả hai lớp phủ, cũng đã chứng minh các đặc tính chống ăn mòn đáng kể do bản chất kỵ nước của nó, do liên kết đôi cộng hóa trị không phân cực của nó

Trong những năm qua, nhóm nghiên cứu của Trung tâm Vật lý Ứng dụng và Thiết bị Khoa học (TT VLUD&TBKH) còn có các thiết bị đặc trưng để xác định đặc tính ưa nước và kị nước của lớp màng phủ. Qua đó, ta có thể đánh giá một số tính chất cơ bản để xác định khả năng ứng dụng của lớp phủ kim loại

THỰC NGHIỆM

Hóa chất

Graphite dạng vảy kích thước 100-400 µm [3] , độ sạch 96 % (Yên Bái, Việt Nam), H_2O_2 (30 %), H_2SO_4 (98 %), $KMnO_4$, PVA (99 %) cồn tuyệt đối, nước cất 2 lần. Các hóa chất được sử dụng luôn mà không có thêm các công đoạn làm sạch.

Thiết bị và phương pháp đo đạc

Phổ UV-VIS được đo trên thiết bị AvaSpec-ULS2048x16 của hãng Avantes (dải đo từ 200-1150 nm). Thiết bị đo phổ hồng ngoại (FTIR) là loại Cary 630 hãng Agilent Technologies, các mẫu đo ở dạng bột, Ảnh chụp hiển vi điện tử (SEM) thu được trên thiết bị SU8100 của hãng Hitachi. Phổ nhiễu xạ tia X (XRD) của các mẫu bột được đo trên hệ thiết bị model D8 ADVANCE của hãng Bruker.

Chế tạo vật liệu graphene oxide (GO)

Vật liệu GO được chế tạo từ nguyên liệu đầu là graphite tự nhiên, thực hiện lần lượt qua các bước: i) Chế tạo các lá nano EG từ bột graphite tự nhiên theo phương pháp được mô tả trong tài liệu [6], trong đó H_2O_2 đóng vai trò chất oxy hóa, H_2SO_4 là tác nhân chèn với tỉ lệ H_2O_2 (30 %):H_2SO_4 (98 %) = 1:1,5. Lá nano EG được tạo thành sau đó bởi quá trình nung sốc nhiệt hợp chất graphite chèn trong lò vi sóng công suất 800W, thời gian 20 giây; ii) GO được tổng

hợp từ EG thông qua quá trình oxy hóa với chất oxy hóa mạnh $KMnO_4$ trong môi trường H_2SO_4 cụ thể như sau: Cho 1 g EG trộn với 50 mL H_2SO_4 trong cốc thủy tinh 300 mL đặt trong khay nước đá, khuấy đều cho đến khi thu được hệ đồng nhất, thêm từ từ 3 g $KMnO_4$ (dung dịch chuyển màu xanh đen), tiếp tục khuấy đến khi vật liệu ngưng giãn nở thể tích, thêm từ từ 200 mL nước cất, tháo bỏ khay đá và đun cách thủy ở 90 °C trong 1 giờ. Vật liệu thu được đem ly tâm ở 4000 vòng/phút trong 15 phút sau đó rửa phần ly tâm thu được với ethanol và nước cất, để khô tự nhiên ta thu được sản phẩm.

Tổng hợp vật liệu composite PVA/GO

Cho 0,1 g GO thu được ở trên vào 10 mL nước cất rồi rung siêu âm ở 40 W trong 30 phút. Cho 5 g PVA trộn với 100 mL nước cất, khuấy đều ở nhiệt độ 80 °C đến khi dung dịch hoàn toàn trong suốt. Thêm 10 mL dung dịch GO đã phân tán đều vào dung dịch PVA, tiếp tục khuấy đều trong vòng 30 phút ta sẽ thu được vật liệu composite PVA/GO.

Tạo màng phủ PVA/GO trên đế kim loại

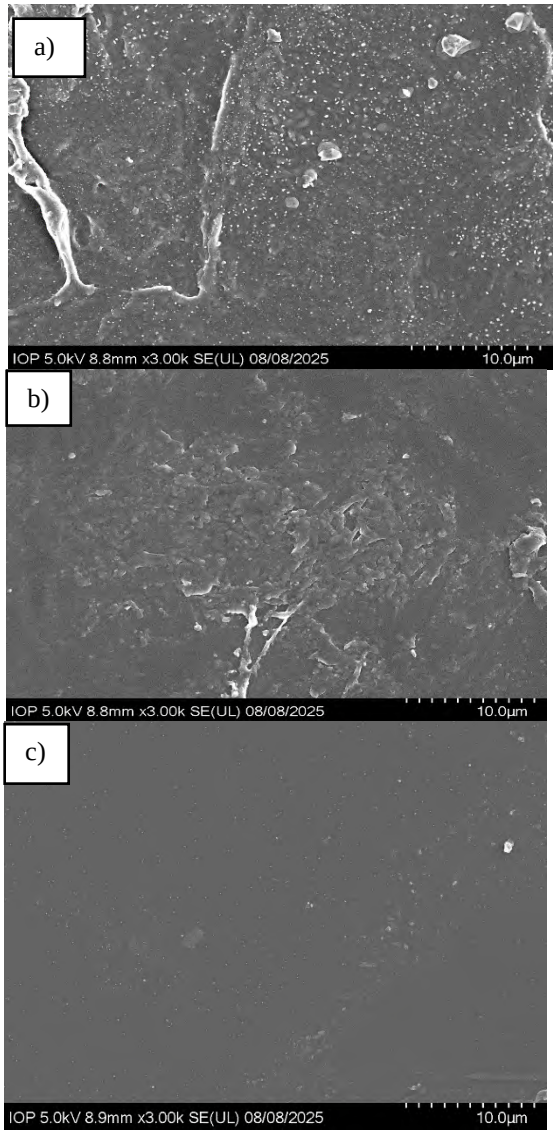
Đế kim loại được cắt nhỏ kích thước 1,5 × 1,5 cm. Sau đó, đế được đem rửa bằng rung siêu âm trong cồn và nước cất 15 phút mỗi lần. Sau đó màng PVA/GO được phủ lên đế bằng phương pháp sơn phủ. Sử dụng chổi sơn quét đều lên đế kim loại, để khô tự nhiên rồi lặp lại 3 lần. Các mẫu được đem sấy ở nhiệt độ 60 °C trong 3 h để màng khô dàn đều. Sau đó, mẫu được tiếp tục sấy tiếp ở 100 C và 110 °C trong 1 h. Các mẫu được kia hiệu PVA/GO là mẫu chỉ sấy ở 60 °C, PVA/GO 100 °C và PVA/GO 110 °C là các mẫu lần lượt được sấy ở 100 °C và 110 °C.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Hình 1a cho thấy mẫu PVA/GO có bề mặt chưa đồng đều và còn gồ ghề, hạt GO phân tán chưa đều còn xuất hiện nhiều kết đám tạo thành các hạt lớn [4]. Hình 1b ề mặt bắt đầu có cấu trúc rõ hơn, xuất hiện vùng vi mô hơi gồ ghề, dấu hiệu GO bắt đầu tái sắp xếp và liên kết mạng PVA tốt hơn, có thể làm tăng tính kị nước, không còn tháy xuất hiện các hạt lớn nữa. Hình 1c cấu trúc đồng đều và mịn hai mẫu trước, cho thấy GO phân tán tốt và PVA hơi co rút, có thể cải thiện khả năng chắn nước.

Kết quả đo EDX cho thấy tỉ lệ C/O và khoảng 65/35 với tất cả các mẫu và không xuất hiện tạp chất lạ. Điều này chứng tỏ quá trình xử lí nhiệt chưa khử các gốc tự do GO trở thành rGO.

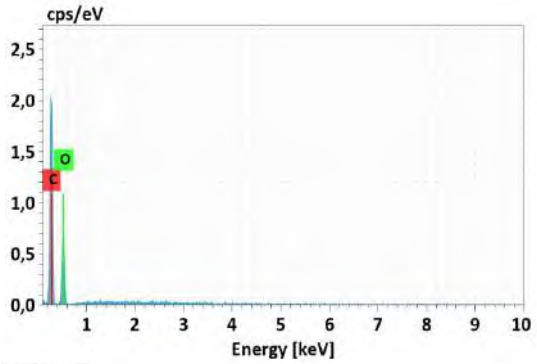
Hình 3 cho thấy 2 đỉnh nhiễu xạ của của GO tại 2θ = 10,44° và 26,2° đặc trưng cho 2 mặt mạng có chỉ số Miller là (001) và (002).



Hình 1: Hình SEM của các mẫu:
a) PVA/GO, b) PVA/GO 100 °C; c) PVA/GO 110 °C

Hình 4 cho thấy 2 đỉnh nhiễu xạ của của PVA tại 2θ = 19,44° và 40,6° đặc trưng cho 2 mặt mạng có chỉ số Miller là (101) và (111) [5]. Khi được ủ nhiệt ở 100 °C và 110 °C, ta thấy vị trí các đỉnh không thay đổi chứng tỏ quá trình ủ không làm cấu trúc tinh thể của hệ. Tuy nhiên cường độ nhiễu xạ tại đỉnh 2θ = 19,44° được tăng cường chứng tỏ PVA đã được kết tinh nhiều hơn sau khi ủ nhiệt. Do tính linh động của các phân tử PVA tăng theo nhiệt độ tăng, chuyển động hỗn loạn xảy ra và sự khuếch tán giữa các lớp xảy ra. Do polyme mềm đi, khoảng trống giữa các lớp này được lấp đầy, polyme bao phủ các hạt nano GO tốt hơn và các cấu trúc định hướng được hình thành [5]. Điều này phù hợp với kết quả SEM sau khi được ủ nhiệt thì GO phân tán tốt hơn. Việc không

xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ của GO được cho là số lượng GO còn thấp chưa đủ để kết tinh.



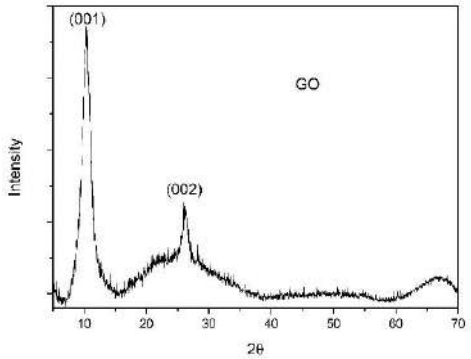
PVA-GO

Element	At. No.	Mass Norm. [%]	Atom [%]	abs. error [%] (1 sigma)
C	6	57,72	64,52	8,34
O	6	42,28	35,48	7,23
		100,00	100,00	

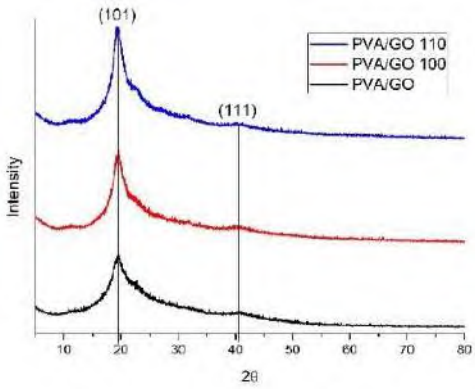
PVA-GO 100

Element	At. No.	Mass Norm. [%]	Atom [%]	abs. error [%] (1 sigma)
C	6	58,77	65,50	9,11
O	6	41,23	34,50	7,87
		100,00	100,00	

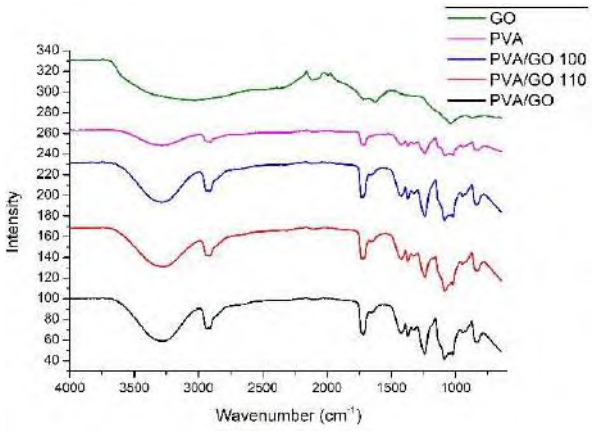
Hình 2: Kết quả đo EDX của các mẫu PVA/GO, PVA/GO 100 °C và PVA/GO 110 °C



Hình 3: Giản đồ XRD của GO

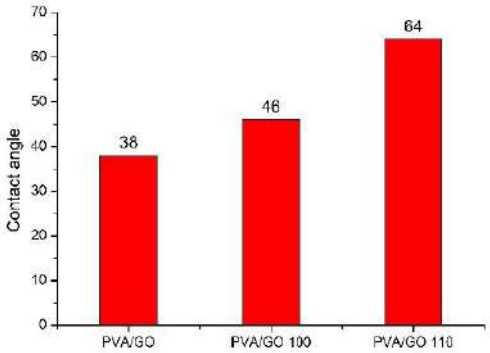


Hình 4: Giản đồ XRD của PVA/GO được ủ tại các nhiệt độ khác nhau



Hình 5: Phổ hấp thụ hồng ngoại FTIR của các mẫu,GO, PVA thuần và PVA/GO được ủ tại các nhiệt độ khác nhau

Hình 5 cho thấy ta thu được các đỉnh dao động đặc trưng của PVA tại 1085, 1375, 1722 cm^{-1} của các liên kết C-O, C-H-O và C-H. Các đỉnh ở 2929, 3285 cm^{-1} thuộc về nhóm chức C-H và O-H. Ngoài ra không có sự thay đổi đỉnh ở các mẫu có thêm GO nhưng cường độ các đỉnh được tăng cường. Điều này được cho là sự tăng cường của các nhóm chức khi GO được phân tán đều trong PVA



Hình 6: Kết quả đo góc tiếp xúc của các mẫu màng PVA/GO

Khi được ủ nhiệt ở ở lần lượt là 100 °C và 110 °C, khả năng kị nước của màng tăng lên (Hình 6). Ở nhiệt độ 100 °C khả năng kị nước tăng nhẹ khi GO đã được phân tán tốt hơn không còn kết đám nữa. Khi ở nhiệt độ 110 °C độ kị nước tiếp tục tăng khi màng trở nên đồng đều và mịn hơn. Điều này phù hợp với kết quả SEM

KẾT LUẬN

Nghiên cứu đã tổng hợp thành công GO bằng phương pháp Hummer và vật liệu composite PVA/GO bằng cách khuấy từ và rung siêu âm. Đồng thời chế tạo thành công màng vật liệu PVA/GO trên đế kim loại bằng phương pháp sơn phủ. Chúng tôi cũng xác định được nhiệt độ tối ưu giúp tăng khả

năng kị nước của màng là 110 °C trong 1 h. Màng PVA/GO hứa hẹn có nhiều tiềm năng trong phát triển màng sơn phủ bảo vệ kim loại.

Lời cảm ơn: Công trình này được thực hiện với sự hỗ trợ kinh phí cho thực hiện nhiệm vụ nghiên cứu dành cho nghiên cứu viên trẻ năm 2025 của Viện Vật lý, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

Tài liệu tham khảo

1. S. Gahlot, V. Kulshrestha, G. Agarwal, P. K. Jha, Macromolecular Symposia, 357, 1, 173-177 (2015).
2. K. Ollik, M. Lieder, Coatings, 10, 883 (2020).
3. N.T. Binh, N.D. Dung, N.T.M. Huong, L.T.T. Huong, N. T. Tinh, Proceeding of SPMS2015, Ho Chi Minh City, 498 (2015).
4. H.J. Salavagione, G. Martínez, M.A. Gomez, Journal of Materials Chemistry, 19, 28 (2009).
5. L. Gahramanli, M. Muradov, G. Eyvazova, ChemEngineering, 7, 5, 92 (2023).
6. M. Rabipour, Z.S. Pour, R. Sahraei, M. Ghaemy, M. E. Jazi, T. E. Mlsna, Journal of Polymers and the Environment, 28, 57 (2020).

NGHIÊN CỨU KHẢ NĂNG BẢO VỆ KIM LOẠI CỦA LỚP PHỦ PA11/PPO/HNT TRONG MÔI TRƯỜNG OXY HÓA QUANG NHIỆT ẨM

Nguyễn Quang Minh, Mai Đức Huynh, Trần Hữu Trung, Nguyễn Thị Thu Trang, Trần Thị Mai, Nguyễn Hữu Đạt, Nguyễn Vũ Giang*

[1]Phòng Hóa lý vật liệu phi kim loại, Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, Số 18 Hoàng Quốc Việt, Nghĩa Đô, Hà Nội

*Email: giangnv@ims.vast.ac.vn

Tóm tắt:

Nghiên cứu này khảo sát ảnh hưởng của thời gian thử nghiệm oxy hóa quang nhiệt ẩm đến độ bền của lớp phủ nhựa nhiệt dẻo trên nền polymer blend polyamit 11/poly(phenylene oxide) (PA11/PPO) gia cường ống nano halloysite (HNT). Để cải thiện khả năng phân tán trong polymer blend PA11/PPO, HNT đã được biến tính bề mặt với tác nhân silan hữu cơ 3-glycidoxy-propyltrimethoxysilane. Các đặc trưng cho khả năng bảo vệ của lớp phủ PA11/PPO/HNT đã được tiến hành phân tích bao gồm phổ hồng ngoại biến đổi chuỗi Fourier (FT-IR), sự thay đổi màu sắc (ΔE*), góc tiếp xúc và hình thái cấu trúc bề mặt. Kết quả thu được cho thấy lớp phủ có gia cường HNT biến tính (LPPHbt) thể hiện khả năng ổn định cấu trúc và tính chất tốt hơn so với mẫu polymer blend PA11/PPO và mẫu có HNT chưa biến tính. Lớp phủ PA11/PPO chứa HNT biến tính có cường độ nhóm chức carbonyl không thay đổi đáng kể, giá trị ΔE* ít biến đổi, góc tiếp xúc duy trì ổn định và bề mặt lớp phủ không bị rạn nứt sau thử nghiệm. Ngược lại, mẫu blend PA11/PPO và mẫu lớp phủ chứa HNT ban đầu thể hiện sự thay đổi cường độ nhóm chức C=O rõ hơn, trong khi màu sắc có sự thay đổi đáng kể dưới tác dụng của môi trường oxy hóa quang nhiệt ẩm. Kết quả này cho thấy tiềm năng lớp phủ PA11/PPO/HNT biến tính silan hữu cơ có thể nâng cao khả năng bảo vệ nền kim loại trong môi trường oxy hóa quang nhiệt ẩm.

Từ khóa: Lớp phủ bảo vệ kim loại, lớp phủ nhựa nhiệt dẻo, HNT, PA11/PPO/HNT.

GIỚI THIỆU

Ăn mòn kim loại là hiện tượng phổ biến, gây suy giảm tuổi thọ, hiệu suất và tăng chi phí bảo trì trong nhiều ngành công nghiệp. Theo báo cáo của NACE International (2016), tổn thất kinh tế toàn cầu do ăn mòn chiếm khoảng 3-4 % GDP [1], do vậy cần thúc đẩy nhu cầu phát triển các giải pháp bảo vệ bề mặt bền vững, hiệu quả và thân thiện môi trường. Lớp phủ nhiệt dẻo nổi bật nhờ cấu trúc chặt chẽ và độ dẻo dai, vừa hạn chế thẩm thấu tác nhân ăn mòn vừa chống nứt gãy cơ học. So với nhiều hệ phủ khác, lớp phủ nhựa nhiệt dẻo cho hiệu quả bảo vệ bền lâu dài và thân thiện môi trường hơn nhờ quá trình chế tạo không sử dụng dung môi. Trong các loại lớp phủ polymer nhựa nhiệt dẻo hiện nay, polyamide 11 (PA11) - là có nguồn gốc từ dầu của hạt cây thầu dầu - được quan tâm nhờ đặc tính cơ học tốt, kháng hóa chất và thân thiện môi trường [2]. PA11 thể hiện khả năng chống ăn mòn khá tốt [3], tuy nhiên vẫn tồn tại những hạn chế về độ thấm nước và độ bám dính lâu dài [4]. Ngoài ra, độ bền thời tiết và khả năng chống cháy của PA11 cũng chưa cao, làm giảm hiệu quả trong các ứng dụng trong môi trường khắc nghiệt. Để khắc phục những hạn chế này, PA11 có thể được cải thiện thông qua việc phối trộn với các loại nhựa nhiệt dẻo khác như poly(phenylen oxit) (PPO) nhằm tăng độ bám dính và bền nhiệt. Một hướng tiếp cận tiềm năng là bổ sung các phụ gia nano để gia cường cơ học, cải thiện khả năng chống thấm và thậm chí mang chất ức chế ăn mòn cho hiệu ứng "tự phục hồi". Ống nano halloysite (HNT) nổi bật nhờ cấu trúc rỗng dạng ống và khả năng phân tán tốt trong nền polymer. Tuy nhiên, các nghiên cứu về về hệ vật liệu lớp phủ trên nền PA11/PPO gia cường HNT vẫn còn rất hạn chế [6, 7]. Trong nghiên cứu của Li và cộng sư (2020) mới chỉ tập trung đánh giá vai trò của hạt nano trong việc cải thiện sự phân tán và tính chất cơ học của PA11, nhưng chưa đề cập đến khả năng làm việc của hệ vật liệu trong môi trường oxy hóa quang - nhiệt - ẩm [8]. Do đó, nghiên cứu này tập trung chế tạo và khảo sát sự thay đổi cấu trúc lớp phủ PA11/PPO/HNT trên nền kim loại trong môi trường oxy hóa quang - nhiệt - ẩm, hướng tới phát triển lớp phủ polymer thế hệ mới với khả năng bảo vệ bền vững và thân thiện môi trường.

THỰC NGHIỆM

Hóa chất và thiết bị

Nhựa nhiệt dẻo PA11 (polyamide 11) được cung cấp bởi Công ty ShenZhen - Trung Quốc có nhiệt

độ nóng chảy 194 ^{o}C; poly(phenylen oxit) (PPO), có nhiệt độ chảy mềm từ 240-300 ^{o}C, có khối lượng riêng 1,13 g/cm^{3}, được cung cấp bởi tập đoàn SABIC, Ả rập Xê út; Ống nano halloysite (HNT) có chiều dài (1-3 µm) và kích thước (50-70 nm) được cung cấp bởi Sigma-Aldrich (Mỹ) và HNT biến tính bởi 3-glycidoxy-propyltrimethoxysilane.

Chế tạo mẫu

Blend polymer PA11/PPO (80/20) và HNT (có và không có biến tính) (chiếm tỉ lệ 5 % khối lượng) [9] được phối trộn nóng chảy ở 220 ^{o}C trong 5 phút sau đó được ép mỏng, để nguội và cắt nhỏ. Hỗn hợp sau đó được nghiền nhỏ thành bột đến kích thước hạt < 100 µm; Tấm thép với làm sạch bề mặt được gia nhiệt trong lò ở 280-300 °C trong 180 giây sau đó được chuyển nhanh vào thiết bị tầng sôi, có chứa bột PA11/PPO/HNT đã chuẩn bị trước. Sau khi phủ, mẫu được lấy ra và gạt sạch lớp bột polymer dư chưa nóng chảy và chuyển mẫu vào tủ sấy khoảng 190-200 °C trong 2 giờ. Sau khi ủ, mẫu được lấy ra và để nguội tự nhiên ở điều kiện môi trường nhằm tránh sốc nhiệt, bảo đảm ổn định kích thước và chất lượng lớp phủ. Độ dày trung bình lớp phủ sau khi ổn định là 230 µm.

Hình 1: Chế tạo lớp phủ PA11/PPO/HNT trên nền thép bằng công nghệ tầng sôi

Các phương pháp nghiên cứu

Thử nghiệm oxy hóa quang tiến hành trên thiết bị UV-CON NC-327-2 (Mỹ) tại Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam (IMS-VAST) theo ASTM D4587-4595: mỗi chu kỳ 12 giờ gồm 8 giờ chiếu UV (310 nm, 60 °C) và 4 giờ ngưng nước cất (45 °C) trong 2160 giờ.

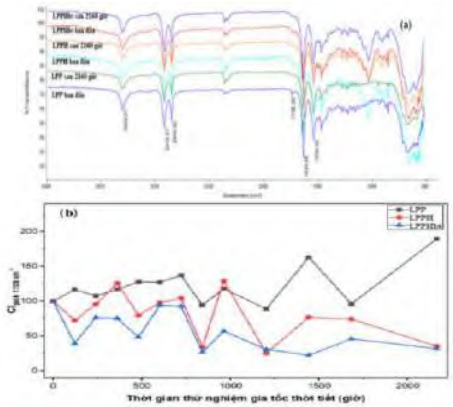
Phổ hồng ngoại FTIR được dùng để xác định cấu trúc và nhóm chức của lớp phủ, đo trên máy Nicolet iS10 (Thermo Scientific, Mỹ) tại IMS - VAST, quét 32 lần trong khoảng 400-4000 cm^{-1}, độ phân giải 4 cm^{-1}.

Ảnh hiển vi soi nổi chụp bằng Olympus SZ61 (Nhật Bản) tại IMS - VHLKHCNVN. Sự thay đổi màu sắc lớp phủ được đánh giá theo ASTM D2244. Góc tiếp xúc với nước được đo bằng thiết bị đo góc tiếp xúc OCA 50 Hãng Dataphysics - Đức sử dụng kích thước giọt thử nghiệm là 5 µL.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Xác định sự thay đổi cấu trúc lớp phủ bằng phổ FT-IR

Phổ hồng ngoại biến đổi chuỗi Fourier (FTIR) được sử dụng để phân tích sự thay đổi cấu trúc hóa học của các lớp phủ LPP, LPPH, LPPHbt, trong thời gian thử nghiệm oxy hóa quang nhiệt ẩm lên đến 2160 giờ. Các đặc trưng chính trong phổ FT-IR (Hình 2a) của các lớp phủ trên nền hệ polymer blend PA11/PPO bao gồm nhóm carbonyl (C=O) với dao động kéo dãn tại khoảng 1728 cm^{-1}, nhóm amide I (dao động C=O trong liên kết amide) tại khoảng 1633 cm^{-1}, amide II (dao động kết hợp C-N và N-H) tại khoảng 1538 cm^{-1}. Ngoài ra, đặc trưng của PPO cũng thể hiện qua các dao động C=C vòng thơm và C-O-C trong vùng số sóng 1600-1000 cm^{-1} [10]. Phân tích phổ FT-IR của các mẫu LPP, LPPH và LPPHbt trước và sau thử nghiệm gia tốc thời tiết cho thấy cường độ hấp thụ nhóm C=O có sự thay đổi đáng kể.



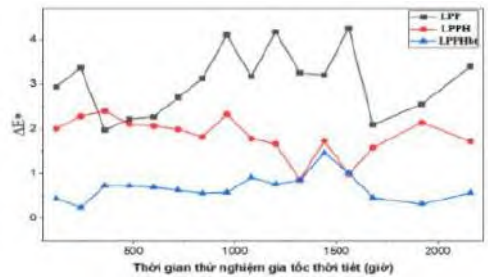
Hình 2: (a) Phổ FT-IR và (b) giản đồ CI các mẫu tại các thời điểm trước và sau thử nghiệm oxy hóa quang nhiệt ẩm

Hình 2b cho thấy sự thay đổi chỉ số CI theo thời gian thử nghiệm. Với mẫu LPP, CI (C=O) tăng mạnh sau 500 giờ, đạt cực đại 189,67 % tại 2160 giờ, phản ánh sự oxy hóa bề mặt và phân hủy mạch polymer dưới tác động UV và ẩm. Các nhóm phân cực hình thành có thể bị hòa tan, dẫn đến dao động CI sau > 1000 giờ. Ngược lại, LPPH có HNT bổ sung cho thấy cường độ C=O tăng chậm, chứng tỏ HNT đóng vai trò che chắn oxy, ẩm và tia UV [10-12]. Đặc biệt, LPPHbt với HNT biến tính duy trì CI

ổn định, phản ánh khả năng phân tán và tương hợp tốt, giúp hạn chế oxy hóa hiệu quả [13, 14]. Nhìn chung, HNT biến tính giúp tăng cường ổn định cấu trúc và bảo vệ nền PA11/PPO trong môi trường oxy hóa khắc nghiệt.

Sự thay đổi màu sắc của lớp phủ sau khi thử nghiệm gia tốc thời tiết

Sự thay đổi màu sắc, được định lượng bằng chỉ số ΔE*, phản ánh rõ quá trình oxy hóa của lớp phủ PA11/PPO/HNT dưới tác động của môi trường oxy hóa quang - nhiệt - ẩm. Kết quả (Hình 3) cho thấy LPP có ΔE* cao nhất (2-4,25), tăng mạnh sau 600 giờ, cho thấy sự hình thành các nhóm chức mới có thể gây ra sự thay đổi màu sắc. LPPH chứa HNT có ΔE* thấp hơn đáng kể (1-2,3) cùng với CI nhóm carbonyl ổn định hơn, phản ánh vai trò che chắn của HNT trong hạn chế oxy hóa lớp polymer nền. Đặc biệt, LPPHbt có ΔE* thấp nhất (< 1,5) và duy trì < 1 ở hầu hết thời điểm, chứng tỏ hiệu quả vượt trội của HNT biến tính trong tăng cường độ bền UV, ổn định cấu trúc và giảm hình thành nhóm chức gây biến màu. Kết quả thu được từ sự thay đổi màu sắc ΔE* cũng phù hợp với chỉ số CI thu được, khẳng định HNT biến tính, giúp duy trì độ ổn định cấu trúc hóa học của lớp phủ, phù hợp cho các ứng dụng ngoài trời.



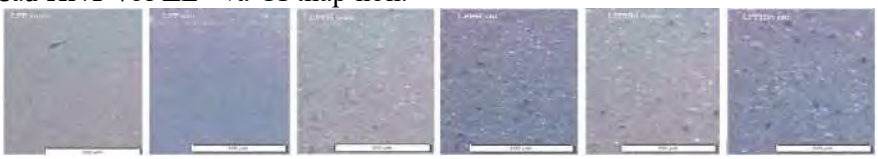
Hình 3: Giản đồ màu sự thay đổi màu sắc các mẫu LPP, LPPH, LPPHbt tại các thời điểm thử nghiệm oxy hóa quang nhiệt ẩm khác nhau.

Quan sát ảnh bề mặt (Hình 4) cho thấy sau 2160 giờ thử nghiệm gia tốc thời tiết, mẫu LPP bị xuống màu rõ rệt, từ trắng ngà sang xám nhạt và bạc màu sau 60-90 ngày, phù hợp với kết quả ΔE* cao. Mẫu LPPH thay đổi màu nhẹ hơn, tương ứng với ΔE* trung bình 1,5-2,4 nhờ hiệu ứng chắn UV của halloysite nanotubes. Mẫu LPPHbt gần như không đổi màu trong toàn bộ chu kỳ, ΔE* hầu hết dưới 1, phản ánh khả năng chống oxy hóa và giữ ổn định bề mặt vượt trội [15].

Hình 4: Hình ảnh bề mặt các mẫu trước và sau khi thử nghiệm oxy hóa quang nhiệt ẩm.

Phân tích cấu trúc bề mặt bằng phương pháp kính hiển vi soi nổi

Quan sát hiển vi soi nổi tại 2160 giờ (Hình 5) cho thấy các lớp phủ PA11/PPO nhìn chung khá bền, không xuất hiện bong tróc. Mẫu LPP chỉ có bạc màu nhẹ và vết rỗ nhỏ, trong khi mẫu LPPH (có HNT) thể hiện bề mặt mịn, đồng đều, khẳng định vai trò chắn UV của HNT với ΔE* và CI thấp hơn. Đáng chú ý, mẫu LPPHbt (HNT biến tính) giữ nguyên vẹn hình thái, duy trì độ bóng và độ đồng đều cao nhờ khả năng ngăn oxy hóa, tăng cứng và hạn chế lan truyền khuyết tật, phù hợp với các nghiên cứu cho thấy HNT biến tính có thể cải thiện độ bền quang, cơ học và hình thái của polymer nanocomposite [11, 13].



Hình 5: Hình ảnh soi nỗi mẫu trước và sau khi thử nghiệm

Sự thay đổi góc tiếp xúc của lớp phủ tại các thời điểm thử nghiệm gia tốc thời tiết khác nhau

Kết quả trong Bảng 1 cho thấy tất cả các mẫu lớp phủ PA11/PPO đều có xu hướng giảm góc tiếp xúc nước theo thời gian lão hóa trong môi trường oxy hóa quang - nhiệt - ẩm, phản ánh sự hình thành các nhóm chức phân cực trên bề mặt. Sau 2160 giờ, mẫu LPP suy giảm mạnh nhất từ 66° xuống 37,6°, chứng tỏ bề mặt bị ưa nước hóa rõ rệt. Mẫu LPPH

có mức suy giảm thấp hơn (còn 38,6°), trong khi LPPHbt duy trì giá trị cao nhất (42,6°) với mức giảm nhỏ nhất, khẳng định vai trò của HNT, đặc biệt HNT biến tính, trong việc hạn chế quá trình suy thoái bề mặt và nâng cao độ bền ướt của lớp phủ.

Bảng 1. Góc tiếp xúc giọt nước của các mẫu thử nghiệm quang hóa theo thời gian (độ)

Thời gian thử nghiệm	Góc tiếp xúc (^{o})		
	LLP	**LLPH**	**LLPHbt**
0	66	50,7	60,3
120	57	45,8	41,6
240	45,7	45,3	51,9
360	48,6	49,2	58.0
480	40,1	47,9	46,3
600	48,1	47,9	46,5
720	49,4	44,6	49,4
840	43,8	50,2	45,4
960	41,8	46,3	40,2
1200	41,5	46,0	59,3
1440	40,2	47,8	49,3
1680	42,4	44,5	45,4
1920	38,5	46,5	41,8
2160	37,6	38,6	42,6

KẾT LUẬN

Nghiên cứu đã đánh giá đặc trưng của các lớp phủ PA11/PPO/HNT có và không có biến tính sau 2160 giờ lão hóa gia tốc thời tiết với đặc trưng FT-IR, sự thay đổi màu sắc (ΔE*), góc tiếp xúc, hình thái bề mặt. Kết quả cho thấy mẫu LPPHbt có sự ổn định về mặt cấu trúc với cường độ pic carbonyl thay đổi thấp nhất; sự thay đổi ΔE* không đáng kể trong khoảng < 1,5; bề mặt lớp phủ ổn định, không bong tróc, giá trị góc tiếp xúc được duy trì nhờ khả năng bảo vệ của HNT biến tính silan hữu cơ. Sự kết hợp HNT biến tính với nền PA11/PPO chứng tỏ hiệu quả trong việc cải thiện lâu dài lớp phủ PA11/PPO trước tác động của môi trường gia tốc thời tiết.

Lời cảm ơn: Công trình được tài trợ kinh phí bởi Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam (Hợp phần 3 mã số TĐVLTT.03/24-26).

Tài liệu tham khảo

1. G.H. Koch, J. Varney, N. Thompson, O. Moghissi, M. Gould, J. Payer, NACE International, TX (2016).
2. L. Zhang, J. Lin, L. Lin, C. Tang, Polymers for Advanced Technologies, 27, 5, 619-627 (2016).
3. M. Cristea, D. Ionita, R. Ianchis, Materials Science & Engineering: A, 527, 9, 2351-2359 (2010).
4. G. Arthanareeswaran, T. S. Devi, M. Raajenthiren, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 36, 430-447 (2014).
5. H.J. Yen, S.C. Hsu, G.S. Liou, Polymer, 50, 14, 3287-3293 (2009).
6. Y. Lvov, E. Abdullayev, R. Fakhrullin, ACS Nano, 2, 5, 814-820 (2008).
7. V. Bugatti, G. Gorrasi, V. Vittoria, Progress in Organic Coatings, 72, 3, 435-448 (2011).
8. H. Li, X. Zhang, H. Wang, Y. Liu, Surface and Coatings Technology, 385, 125385 (2020).
9. Mai Đức Huynh, Báo cáo đề tài nghiên cứu khoa học công nghệ cấp cơ sở năm 2023, (2023)
10. G. Ari, C. Iojoiu, J. -Y. Sanchez, S. Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 20, 3,10 (2016).
11. T.S. Gaaz, A.B. Sulong, A.A. H. Kadhum, A.A. Al-Amiery, M. H. Nassir, A. H. Jaaz, Molecules, 22, 838 (2017).

[12] P. Yuana, D. Tan, F. Annabi-Bergaya, Applied Clay Science, 112-113, 75-93 (2015).

13. P. Krishnaiah, C.T. Ratnam, S. Manickama , Applied Clay Science, 135, 583-595 (2016).
14. S. Ji, M. Fan, Applied Clay Science, 180, 105204 (2019).
15. M.T. Molina, E. Cano, J. Leal, R. Fort, M. Álvarez de Buergo, B. Ramírez-Barat, Heritage, 6, 3, 2473-2488 (2023).
16. S.A. Awad, C. M. Fellows, S. S Mahini, Polymer Testing, 66, 70-77 (2018).
17. M.S. Saharudin, R. Atif, F. Inam, Polymers, 9, 1, 27 (2017).

NGHIÊN CỨU ẢNH HƯỞNG CỦA NHIỆT ĐỘ TRONG PHA TẠP Sn LÊN HOẠT TÍNH QUANG ĐIỆN HÓA CỦA VẬT LIỆU THANH NANO TiO_2

Nguyễn Thị Minh Thục, Nguyễn Thị Lam, Trần Năm Trung*

Khoa Khoa học Tự nhiên, Trường Đại học Quy Nhơn

*Email: trannamtrung@qnu.edu.vn

Tóm tắt:

Tăng cường hoạt tính quang điện hóa (PEC) của vật liệu TiO_2 để hướng đến các ứng dụng thực tế vẫn là vấn đề thách thức hiện nay. Trong các chiến lược tăng cường hoạt tính PEC của TiO_2 thì pha tạp nguyên tố vào trong cấu trúc của chúng được xem là một trong những chiến lược hiệu quả. Trong nghiên cứu này, vật liệu thanh nano TiO_2 pha tạp nguyên tố kim loại Sn được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt trên đế tin oxide pha tạp flo (FTO). Thông qua sự thay đổi nhiệt độ tổng trong quá trình pha tạp, hoạt tính PEC của thanh nano TiO_2 pha tạp Sn được nghiên cứu và khảo sát. Kết quả khảo sát hình thái bề mặt và cấu trúc cho thấy, vật liệu TiO_2 pha tạp Sn có cấu trúc thanh nano định hướng thẳng đứng trên đế FTO với kích thước và mật độ phụ thuộc vào nhiệt độ tổng hợp hợp từ 140 ^oC đến 180 ^oC trong quá trình pha tạp. Hoạt tính PEC của vật liệu thanh nano TiO_2 pha tạp Sn thể hiện sự tăng cường rõ rệt thông qua phương pháp quét thế tuyến tính (LSV) trong hệ quang điện hóa ba điện cực. Kết quả nghiên cứu cho thấy tiềm năng ứng dụng của vật liệu TiO_2 pha tạp Sn trong các lĩnh vực về quang điện hóa và năng lượng.

Từ khóa: TiO_2, thanh nano, pha tạp Sn, quang điện hóa, PEC.

MỞ ĐẦU

Titanium dioxide (TiO_2) là một trong những vật liệu thương mại được sử dụng rộng rãi vào đầu thế kỷ XX cho nhiều ứng dụng như sơn, nhựa, giấy, dược phẩm, kem chống nắng,… [1]. Kể từ nghiên cứu mang tính đột phá của Fujishima và Honda vào năm 1972 về quang điện hóa tách nước trên điện cực TiO_2 dưới chiếu xạ UV [2], đã mở ra triển vọng ứng dụng to lớn của TiO_2 trong nhiều lĩnh vực về năng lượng và môi trường như cảm biến, quang xúc tác, quang điện hóa, pin mặt trời,… Trong các ứng dụng liên quan đến quang xúc tác, quang điện hóa, mặc dù TiO_2 có nhiều ưu điểm như khả năng oxy hóa mạnh, tính xúc tác cao, độ bền hóa học cao, không độc hại và rẻ tiền, tuy nhiên, hiệu suất của TiO_2 vẫn chưa được như mong đợi vì các hạn chế như độ rộng vùng cấm lớn (3,0 eV cho pha rutile và 3,2 eV cho pha anatase), sự tái hợp cặp điện tử - lỗ trống nhanh ($\sim 10^{-12}$ s) [3]. Chính vì vậy, nhiều nghiên cứu gần đây được tiến hành nhằm khắc phục các hạn chế trên của TiO_2 như biến đổi cấu trúc, biến tính bề mặt, tạo cấu trúc dị thể, pha tạp,… [4, 5].

Trong báo cáo này, chúng tôi nghiên cứu pha tạp nguyên tố kim loại Sn vào cấu trúc của vật liệu TiO_2 dạng thanh nano thông qua việc thay đổi nhiệt độ trong quá trình tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt. Qua đó, khảo sát sự ảnh hưởng của yếu tố pha tạp Sn trong quá trình tổng hợp lên hoạt tính quang điện hóa của vật liệu TiO_2. Thông qua khảo sát hình thái bề mặt của các mẫu vật liệu đã cho thấy sự ảnh hưởng của nhiệt độ pha tạp Sn lên kích thước và mật độ của các thanh nano TiO_2. Đồng thời, kết quả khảo sát hoạt tính quang điện hóa cũng khẳng định sự tăng cường giá trị mật độ dòng quang điện và hiệu suất chuyển đổi quang điện của các mẫu TiO_2 pha tạp Sn và phụ thuộc vào nhiệt độ tổng hợp trong quá trình pha tạp.

THỰC NGHIỆM

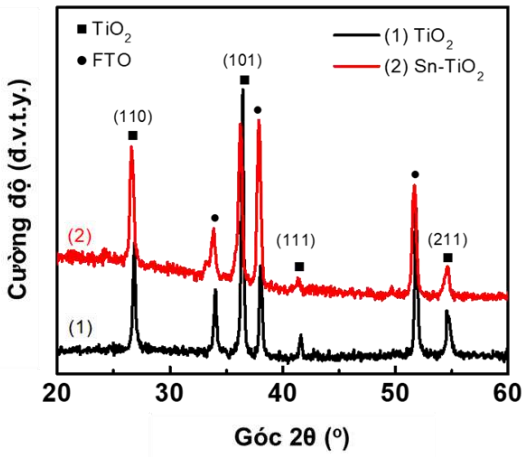
Vật liệu TiO_2 pha tạp Sn được tổng hợp trực tiếp trên đế tin oxide pha tạp flo (FTO) bằng phương pháp thủy nhiệt. Hóa chất titanium butoxide ($C_{16}H_{36}O_4Ti$, Sigma Aldrich, 97 %) được sử dụng làm tiền chất chứa nguồn Ti và hóa chất chất tin (II) chloride dihydrate ($SnCl_2.2H_2O$, Sigma Aldrich, 98 %) được sử dụng làm tiền chất chứa nguồn Sn. Các dung môi được sử dụng là acid hydrochloric (HCl, 36 %) và nước cất khử ion (DI water). Quá trình tổng hợp có thể được mô tả như sau: hỗn hợp dung dịch chứa 9 mL acid hydrochloric, 9 mL nước cất và 0,2 mL titanium butoxide được khuấy từ trong thời gian 15 phút. Tiếp đó, một lượng 10 mM hóa chất tin (II) chloride dihydrate được thêm vào hỗn hợp dung dịch trên và tiếp tục khuấy từ trong thời gian 15 phút cho hòa tan hoàn toàn. Hỗn hợp trên được cho vào bình teflon có thể tích 50 mL, trong đó có đặt sẵn các đế FTO dọc theo thành bình. Sau khi đặt bình teflon vào trong hệ autocalve thì chúng được tiến hành thủy nhiệt trong thời gian 8 giờ tại các giá trị nhiệt độ khác nhau là 140 ^oC, 160 ^oC và 180 ^oC. Sau quá trình thủy nhiệt và làm

nguội tự nhiên, các mẫu vật liệu trên đế FTO được rửa sạch vài lần bằng nước cất và được sấy khô tại nhiệt độ phòng. Cuối cùng, sản phẩm được nung tại nhiệt độ 500 ^{o}C trong thời gian 1 giờ trong môi trường không khí. Bên cạnh đó, mẫu vật liệu TiO_2 không pha tạp cũng được tổng hợp để làm mẫu đối chứng. Quá trình tổng hợp TiO_2 không pha tạp cũng được tiến hành tương tự như trên, tuy nhiên dung dịch hỗn hợp ban đầu không chứa nguồn Sn trước khi tiến hành thủy nhiệt. Mẫu vật liệu TiO_2 pha tạp Sn được ký hiệu là Sn-TiO_2. Các mẫu TiO_2 pha tạp Sn ứng với các nhiệt độ tổng hợp 140 ^{o}C, 160 ^{o}C và 180 ^{o}C được ký hiệu tương ứng là Sn-T140, Sn-T1640 và Sn-T180.

Hình thái bề mặt và cấu trúc của các mẫu được khảo sát bằng phương pháp chụp ảnh hiển vi điện tử quét (SEM, Hitachi, 4800) và giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD, Bruker, D2). Hệ ba điện cực được sử dụng để khảo sát tính chất quang điện hóa của các mẫu vật liệu, trong đó, điện cực Pt được sử dụng làm điện cực đếm, điện cực Ag/AgCl được sử dụng làm điện cực so sánh và các mẫu vật liệu trên đế FTO được sử dụng làm điện cực hoạt động. KOH có nồng độ 1 M được sử dụng làm dung dịch điện phân. Đèn Xenon với cường độ chiếu sáng 100 mW/cm^2 được sử dụng làm ánh sáng mặt trời mô phỏng. Phổ mật độ dòng điện - điện thế (J-V) của các mẫu vật liệu được khảo sát thông qua phép đo quét thế tuyến tính (LSV), được thực hiện trên hệ potentiostat (CorrTest Electrochemical Workstation, CS350).

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Cấu trúc tinh thể của các mẫu vật liệu được khảo sát thông qua giản đồ nhiễu xạ XRD. Hình 1 biểu diễn giản đồ XRD của các mẫu TiO_2 không pha tạp và pha tạp Sn được tổng hợp trên đế FTO. Từ giản đồ XRD của mẫu TiO_2 ta thấy, các đỉnh phổ xuất hiện tại các vị trí góc 2θ là 26,9^{o}, 36,2^{o}, 41,3^{o} và 54,3^{o} (được đánh dấu bởi các hình vuông màu đen) được xác định là các đỉnh phổ đặc trưng, tương ứng với các mặt mạng (110), (101), (111) và (211) của vật liệu TiO_2 có cấu trúc tinh thể tetragonal pha rutile (theo thẻ chuẩn JCPDS#21-1276) [6]. Bên cạnh đó, các đỉnh phổ trên đều xuất hiện sắc nét, thể hiện độ kết tinh cao của vật liệu TiO_2 được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt. Các đỉnh phổ của đế FTO cũng xuất hiện trên giản đồ XRD và được đánh dấu bởi các hình tròn màu đen (Hình 1). Quan sát giản đồ XRD của mẫu TiO_2 pha tạp Sn (mẫu Sn-TiO_2) có thể thấy rằng các đỉnh phổ đặc trưng cũng xuất hiện tại các vị trí góc 2θ tương ứng với các đỉnh phổ của mẫu TiO_2 không pha tạp, đồng thời không xuất hiện bất kỳ đỉnh phổ lạ nào khác. Điều này chứng tỏ khi pha tạp Sn vào TiO_2 thì không hình thành các pha tinh thể của kim loại Sn hoặc hợp chất oxide của Sn, trái lại Sn có khả năng đã được pha tạp vào bên trong cấu trúc tinh thể của vật liệu TiO_2.

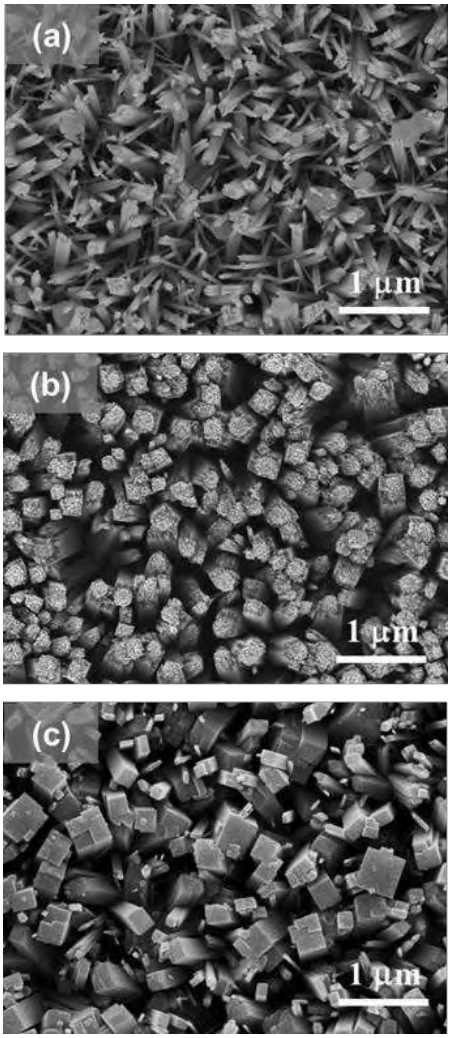


Hình 1: Giản đồ XRD của mẫu vật liệu thanh nano TiO_2 không pha tạp và pha tạp Sn. Các đỉnh phổ của TiO_2 và FTO được đánh dấu lần lượt bởi hình vuông (■) và hình tròn (●)

Để quan sát hình thái bề mặt của các mẫu vật liệu TiO_2 pha tạp Sn ứng với các nhiệt độ tổng hợp khác nhau, chúng tôi tiến hành chụp ảnh SEM của chúng. Quan sát ảnh SEM của các mẫu trong Hình 2 có thể thấy rằng, vật liệu có hình thái bề mặt dạng thanh nano, có định hướng thẳng đứng, tuy nhiên, hình dạng, kích thước và mật độ của các thanh nano phụ thuộc vào các điều kiện nhiệt độ pha tạp khác nhau. Cụ thể, đối với mẫu TiO_2 pha tạp Sn được tổng hợp tại nhiệt độ 140 ^{o}C (mẫu Sn-T140), các thanh nano được hình thành với mật độ khá thưa, độ đồng đều không cao, kích thước các thanh nano khá nhỏ với đường kính dao động trong khoảng từ 20 nm đến 150 nm (Hình 2a). Khi nhiệt độ tổng hợp trong pha tạp Sn tăng lên 160 ^{o}C, mẫu Sn-T160 thể hiện sự đồng đều về kích thước của các thanh nano với mật độ dày hơn, đường kính trung bình của các thanh nano khoảng 250 nm, tuy nhiên, bề mặt tiết diện ngang của các thanh nano ở dạng cấu trúc tetragonal chưa được thể hiện rõ nét (Hình 2b).

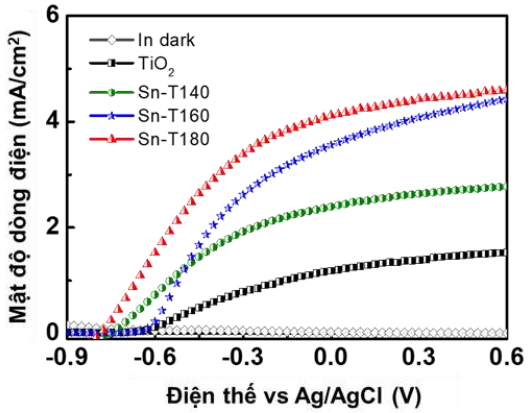
Tiếp tục tăng nhiệt độ tổng hợp trong pha tạp Sn lên 180 ^{o}C, thì kích thước của các thanh nano trong mẫu Sn-T180 cũng có xu hướng tăng lên, đường kính trung bình của các thanh nano khoảng 350 nm (Hình 2c). Hơn nữa, quan sát bề mặt của các thanh nano trong mẫu Sn-T180 có thể thấy, bề mặt tiết diện ngang và các mặt bên của thanh nano đều xuất hiện khá nhẵn và sắc nét, thể hiện rõ nét hình dạng cấu trúc tetragonal. Điều này chứng tỏ mẫu vật liệu tổng

hợp được có độ kết tinh cao. Như vậy, thông qua khảo sát hình thái bề mặt của các mẫu TiO_2 pha tạp Sn ứng với các nhiệt độ tổng hợp khác nhau có thể thấy rằng, ở cả ba giá trị nhiệt độ tổng hợp là 140, 160 và 180 ^oC, vật liệu đều hình thành dạng thanh nano thẳng đứng trên đế, đồng thời, khi tăng nhiệt độ tổng hợp thì kích thước, mật độ của các thanh nano có xu hướng tăng lên và thể hiện rõ tính chất tinh thể của cấu trúc tetragonal. Kết quả này cũng phù hợp với kết quả khảo sát cấu trúc từ giản đồ XRD như được phân tích từ Hình 1 ở trên.



Hình 2: Ảnh SEM của mẫu vật liệu thanh nano TiO_2 pha tạp Sn ứng với các nhiệt độ tổng hợp khác nhau: (a) 140 ^oC, (b) 160 ^oC và (c) 180 ^oC

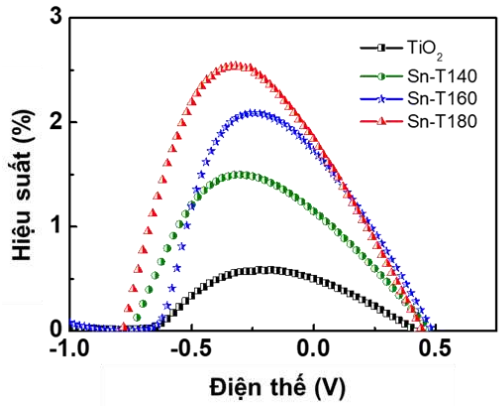
Hoạt tính quang điện hóa của các mẫu TiO_2 pha tạp Sn được khảo sát thông qua phổ mật độ dòng điện - điện thế (J-V) được ghi nhận bằng phương pháp LSV. Hình 3 biểu diễn phổ J-V của các mẫu TiO_2 pha tạp Sn ứng với các nhiệt độ tổng hợp khác nhau là 140 ^oC, 160 ^oC và 180 ^oC, phổ J-V của mẫu TiO_2 không pha tạp cũng được ghi nhận để đối chứng. Quan sát phổ J-V trong Hình 3 có thể thấy rằng, trong điều kiện không chiếu sáng, dòng điện tối (in dark) của các mẫu gần như bằng 0, cho thấy vật liệu TiO_2 không thể hiện khả năng điện hóa trong vùng điện thế thấp. Trái lại, dưới điều kiện chiếu sáng của ánh sáng mặt trời mô phỏng bởi đèn Xenon thì mật độ dòng quang điện của các mẫu đều tăng lên rõ rệt. Đối với mẫu TiO_2 không pha tạp, mật độ dòng quang điện đạt giá trị 1,49 mA/cm^2 tại điện thế 0,5 V. Đối với các mẫu TiO_2 pha tạp Sn với các nhiệt độ tổng hợp khác nhau đều thể hiện sự tăng cường đáng kể về mật độ dòng quang điện của chúng. Giá trị mật độ dòng quang điện tại điện thế 0,5 V của các mẫu TiO_2 pha tạp Sn ứng với các nhiệt độ tổng hợp 140 ^oC, 160 ^oC và 180 ^oC có các giá trị tương ứng lần lượt là 2,73 mA/cm^2, 4,33 mA/cm^2 và 4,54 mA/cm^2. Điều này đã khẳng định vai trò của nguyên tố pha tạp Sn trong sự tăng cường hoạt tính quang điện hóa của vật liệu TiO_2.



Hình 3: Phổ J-V của các mẫu vật liệu TiO_2 pha tạp Sn ứng với các nhiệt độ tổng hợp khác nhau

Để đánh giá thêm về hoạt tính quang điện hóa của các mẫu TiO_2 pha tạp Sn, hiệu suất chuyển đổi quang điện của chúng được tính toán và được biểu diễn trong Hình 4. Dựa vào đồ thị Hình 4 ta thấy, hiệu suất chuyển đổi quang điện của các mẫu đạt giá trị cực đại tại hiệu điện thế ngoài có giá trị khoảng -0,25 V. Mẫu TiO_2 không pha tạp có hiệu suất chuyển đổi quang điện khá thấp, chỉ đạt giá trị ~0,58 %. Trong khi đó, khi pha tạp Sn vào vật liệu TiO_2 ứng với nhiệt độ tổng hợp 140 ^oC, thì mẫu Sn-T140 có hiệu suất chuyển đổi quang điện tăng lên gấp 2,5 lần, đạt giá trị ~1,5 %. Khi tăng nhiệt độ pha tạp Sn lên 160 ^oC và 180 ^oC thì các mẫu Sn-T160 và Sn-T180 đều cho thấy sự tăng cường về hiệu suất chuyển đổi quang điện, đạt các giá trị lần lượt ~2,07 % và ~2,53 %, tương ứng cao gấp 3,6 và 4,4 lần so với mẫu TiO_2 không pha tạp. Từ các kết quả khảo sát trên có thể thấy rằng, trong ba điều kiện tổng hợp trên thì điều kiện pha tạp Sn tại nhiệt độ 180 ^oC thể hiện hoạt tính quang điện hóa tốt nhất

với mật độ dòng quang điện đạt giá trị 4,54 mA/cm^2 và hiệu suất chuyển đổi quang điện đạt 2,53%.



Hình 4: Phổ hiệu suất chuyển đổi quang điện của các mẫu vật liệu TiO_2 pha tạp Sn

KẾT LUẬN

Thông qua sự thay đổi nhiệt độ trong quá trình tổng hợp, vật liệu TiO_2 pha tạp Sn đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp thủy nhiệt. Kết quả khảo sát cấu trúc thông qua giản đồ XRD đã cho thấy vật liệu TiO_2 pha tạp Sn có cấu trúc tinh thể pha rutile. Kết quả phân tích ảnh SEM đã cho thấy sự ảnh hưởng của nhiệt độ tổng hợp lên hình thái bề mặt của các mẫu TiO_2 pha tạp Sn, trong đó khi tăng nhiệt độ tổng hợp thì kích thước, mật độ của các thanh nano tăng lên và độ kết tinh của vật liệu cũng được cải thiện. Đồng thời, kết quả nghiên cứu cũng khẳng định khi tăng nhiệt độ pha tạp từ 140 ^oC đến 180 ^oC thì hoạt tính quang điện hóa của các mẫu TiO_2 pha tạp Sn cũng được tăng cường, trong đó mẫu TiO_2 pha tạp Sn tại nhiệt độ 180 ^oC thể hiện hoạt tính quang điện hóa tốt nhất với mật độ dòng quang điện đạt giá trị 4,54 mA/cm^2 và hiệu suất chuyển đổi quang điện đạt 2,53 %, tăng gấp 4,4 lần so với mẫu TiO_2 không pha tạp. Kết quả nghiên cứu cho thấy vật liệu TiO_2 pha tạp Sn có tiềm năng ứng dụng cao trong các lĩnh vực liên quan đến quang điện hóa và năng lượng.

Tài liệu tham khảo

1. X. Chen, S. S. Mao, Chemical Reviews, 107, 7, 2891-2959 (2007)
2. A. Fujishima, K. Honda, Nature, 238, 5358, 37-38 (1972)
3. J. Wang, Z. Wang, W. Wang, Y. Wang, X. Hu, J. Liu, X. Gong, W. Miao, L. Ding, X. Li, J. Tang, Nanoscale, 14, 18, 6709-6734 (2022)
4. S. Shen, J. Chen, M. Wang, X. Sheng, X. Chen, X. Feng, S. S. Mao, Progress in Materials Science, 98, 299-385 (2018)
5. S.M. Adyani, M. Ghorbani, Journal of Rare Earths, 36, 1, 72-85 (2018)
6. A.J. Haider, R.H. Al- Anbari, G. R. Kadhim, C. T. Salame, Energy Procedia, 119, 332-345 (2017).

TUYỂN TẬP BÁO CÁO
HỘI NGHỊ VẬT LÝ CHẤT RẮN VÀ KHOA HỌC VẬT LIỆU
TOÀN QUỐC LẦN THỨ XIV

SPMS 2025

ISBN: 978-604-357-428-9

SÁCH KHÔNG BÁN